

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。

01.10.-4

[技術情報室]

長半減期放射性核種の定量法に関する 調査研究(III)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1995年3月

(財)原子力安全技術センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。については、複製、
転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下
さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所
技術開発推進部・技術管理室

登録区分
2001.10.04
変更表示

社内資料
PNC IJ1545 95-001
1995年3月

長半減期放射性核種の定量法に関する調査研究（Ⅲ）

橋本 哲夫*、粕川 博信**

要旨

本報告では、核燃料サイクルに関連した長半減期放射性核種の分析定量法の調査研究の最終年度に当り、一昨年および昨年度の成果を踏まえ、我が国でのこの方面的最先端の研究成果を中心にしてまとめ上げた。本委員会委員は、環境放射能分析はもとより環境放射能動態研究の第一線で活躍されている数少ない研究者であり、委員一人一人の研究の現状を知ることは大変有意義なことと考えた。そこで各委員の環境放射能研究を歴史的背景や周辺の研究状況をも勘案して報告書としてまとめることにした。質量分析を用いた環境放射能分析については総論としての纏めのほか、⁹⁹Tc, ²³⁷Np分析定量への実際の適用例を報告している。そのほか、食品、人体中のトリチウム分析や液体シンチレーション法とパルス時間間隔解析法を併用した α 放射体の分析を纏めている。更に、これら環境放射能のバックグラウンド調査結果について最後に記述した。

本報告書は、(財)原子力安全技術センターが動力炉・核燃料開発事業団との契約により実施した業務の成果である。

契約番号：060D0134

事業団担当者：桜井 直行 東海事業所 安全管理部長

* : 新潟大学理学部 教授

** : (財)原子力安全技術センター 研究調査部長



OFFICIAL USE ONLY

PNC L1545 95-001

MARCH. 1 9 9 5

An Advanced Survey of Radiochemical and Radioanalytical Methods
for Long-Lived Radionuclides in Environment (III)

Tetsuo Hashimoto*, Hironobu Kasukawa**

A b s t r a c t

A further advanced survey on the radioanalytical techniques has been done for the long-lived radionuclides related to environmental samples as well as to nuclear fuel reprocessing. As a final contact volume, the present survey is especially emphasized on the following contents: (1) Each member of the present committee has described on the recent domestic topics related to the environmental radioactivities, which were achieved by the committee members themselves as specialists. (2) The mass-spectrometric techniques have been compiled to the determination of environmental radioactivities as promising methods together with practical utilization of the present methods applied to ^{99}Tc and ^{237}Np . (3) A selective α -counting method for environmental samples has been developed using the liquid scintillation counting combined with time interval analysis of pulse events. (4) Finally, background values are collected and discussed for some environmental radionuclides.

Work performed by Nuclear Safety Technology Center under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

P N C Liaison : Naoyuki SAKURAI Director, Health and Safety Division
Tokai Works, PNC.

* : Professor, Faculty of Science, Niigata University

** : Director, Division of Nuclear Safety Research, NUSTEC

Other committee members:

Yasuhito Igarashi (Meteorological Research Institute), Syn'ichi Hisamatu (Akita University), Noriyuki Momoshima (Kyusyu University), Masayoshi Yamamoto (Kanazawa University), Takao Morimoto (Japan Chemical Analysis Center)

長半減期核種定量法調査委員会

委 員 名 簿

(敬称略)

委員長	橋本哲夫	新潟大学 理学部 教授
委員	久松俊一	秋田大学 医学部公衆衛生学教室 助手
	山本政儀	金沢大学 理学部付属低レベル放射能実験施設 助手
	百島則幸	九州大学 理学部化学科 助手
	五十嵐康人	運輸省気象研究所 地球化学研究部 研究官
	森本隆夫	(財)日本分析センター 分析部第2課 課長代理
オブザーバー	飛田和則	動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 安全管理部 環境安全課 課長補佐
	渡辺均	動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 安全管理部 環境安全課
事務局	柏川博信	(財)原子力安全技術センター 研究調査部長
	西野久則	(財)原子力安全技術センター 研究調査部 研究調査課 主査 (H 6. 9まで)
	小泉治徳	(財)原子力安全技術センター 研究調査部 研究調査課 主査 (H 6. 10より)
	田島基伸	(財)原子力安全技術センター 企画室 参事

目 次

1. はじめに	1
2. 環境放射能分野への質量分析法の応用	3
2.1 はじめに	3
2.2 質量分析法	3
2.2.1 表面電離型質量分析法	4
2.2.2 加速器質量分析法	5
2.2.3 レーザー共鳴イオン化型質量分析法	5
2.3 誘導結合プラズマ質量分析法	6
2.3.1 ICP質量分析装置の概要	7
2.3.2 ICP-MSによる測定	8
2.3.2(1) トリウムとウラン	9
2.3.2(2) トリウムの同位体希釈分析	9
2.3.2(3) ラジウムとその他の天然核種	10
2.3.2(4) テクネチウムなどの人工放射性核種	11
2.4 ICP-MSでの干渉	12
2.4.1 スペクトル干渉	12
2.4.2 サンプリングコーン等の目詰まり現象	13
2.4.3 マトリクス効果	14
2.5 ICP-MSと放射能測定における検出効率	17
2.5.1 ICP-MSにおける長半減期核種の検出限界	19
2.6 検出限界はどこまで下げ得るか	19
2.6.1 試料導入効率	20
2.6.2 イオン化効率	21
2.6.3 サンプリング効率、イオン透過効率—装置的な改良は可能か	22
2.7 二重集束型ICP質量分析計	23
2.8 ICP-MSによる長半減期核種測定に固有の問題点	23
2.8.1 同位体比が極めて小さな場合	23
2.8.2 同位体比測定精度	25

2.8.3 イオン源としてのICPの可能性	25
2.9 1990年以降のICP-MSの進展	26
2.9.1 試料導入部	26
2.9.2 プラズマイオン源	27
2.9.3 質量分析計	28
2.9.3(1) 飛行時間型(TOF)質量分析計	28
2.9.3(2) 二重収束型分析計	28
2.10 結語	29
参考文献	30
 3. 食品・人体中のトリチウム	57
3.1 はじめに	57
3.2 最近の食品測定例	58
3.3 最近の人体組織測定例	59
3.4 軟骨と肋骨の平均滞留時間推定	60
3.5まとめ	62
参考文献	63
 4. ICP-MSによる ⁹⁹ Tcの分析法	66
4.1 ICP-MSによる海水中の ⁹⁹ Tcの分析	66
4.1.1 海水中の ⁹⁹ Tcの予備濃縮 ¹⁾	66
4.1.2 ⁹⁹ Tcの分離精製 ²⁾	66
4.1.3 ICP-MSによる ⁹⁹ Tcの測定	78
4.1.4 沿岸海水中の ⁹⁹ Tc ²⁾	78
4.2 最新の環境中の ⁹⁹ Tcの分析法	79
4.2.1 誘導結合プラズマ質量分析装置(以下ICP-MS)による ⁹⁹ Tc分析法の進展	79
4.2.2 ICP-MSによる ⁹⁹ Tc分析の感度と検出限界	81
参考文献	83

5. 高分解能ICP-MSによる極微量 ²³⁷ Npの定量	87
5.1 測定法	87
5.2 応用	89
参考文献	92
 6. 液体シンチレーション計測法を用いた微量α放射性核種定量法の新展開	
～パルス時間間隔解析法による天然系列核種の定量～	105
6.1 はじめに	105
6.2 時間間隔解析法の原理と実験結果	106
6.2.1 隣接時間間隔解析 (STA)	109
6.2.2 多重時間間隔解析 (MTA)	111
6.2.3 実験結果	113
6.2.4 MTA法の検出限界について	114
6.2.5 玉川温泉におけるトリウム系列の放射非平衡	115
6.3 TIA法の発展	116
6.3.1 TIA法の今後の展開について	116
6.3.2 パルス波形弁別法の原理 ^{10), 14), 15)}	117
6.3.2(1) 液体シンチレーションの発光機構	117
6.3.2(2) シンチレーションパルス波形	117
6.3.2(3) 波形弁別法（立ち上がり時間弁別法）	119
6.3.3 パルス波形弁別法とTIA法の結合	119
6.3.3(1) 区別可能な親と娘に関するTIA法の原理 ¹⁶⁾	120
6.3.3(2) TIA法による ²²⁶ Raの放射能測定	121
参考文献	123
付録 6.2 節内の式の内容について	125
 7. バックグラウンド調査	138
参考文献	140
 8. まとめ	150

表 目 次

表2-1	ICP-MSと α 線スペクトロメトリーによる長半減期核種の測定の比較	38
表2-2	各種方法による ^{99}Tc の検出限界	38
表2-3	ICP-MSと液体シンチレーション法による得られた表層土と堆積物中の ^{99}Tc 濃度	38
表2-4	ICP-MSとHR-ICP-MSによる $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比測定の比較	39
表2-5	$1\% \text{HNO}_3$ を測定した場合の分子イオンによる妨害	39
表2-6	長半減期核種についてのICP-MSによる検出限界の見積もり	40
表2-7	ICP-MSによる測定での検出効率に関する要因とその大きさ	40
表3-1	1989-90年に日本各地で採集された血液試料中 ^3H 濃度	67
表3-2	1988年に秋田県で生産された糀付き米試料中の ^3H 濃度	68
表3-3	1987-89年にヨーロッパから輸入された食品試料中 ^3H 濃度	68
表4-1	ルテニウムとモリブデンの同位体存在比(%)とICP-MSでの各種酸溶液と試薬プランク(cps)	85
表4-2	福岡市近郊の沿岸海水中の ^{99}Tc 濃度	85
表5-1	HR-ICP-MSでの ^{237}Np 測定条件	94
表5-2	1959-89年に採取した水田土壤中の ^{237}Np , $^{239}, 240\text{Pu}$, ^{137}Cs の測定結果	95
表7-1	^{90}Sr の年間降下量と地上蓄積量	141
表7-2	^{90}Sr 降下量の緯度別分布	142
表7-3	牛乳中の放射性降下物と天然放射性核種の年平均濃度	143
表7-4	日常食中の放射性降下物と天然放射性核種の年平均濃度	144

図 目 次

図 2-1	プラズマソース・マススペクトロメトリ（プラズマ源質量分析法）	41
図 2-2	四重極型ICP質量分析計概念図	41
図 2-3	日常食試料中のTh、U測定時における ²⁰⁹ Biの信号強度の変化 (a, b 2例)	42
図 2-4	Thの同位体希釈分析に用いた ²³⁰ Thスパイク溶液のICP質量 スペクトル	42
図 2-5	四重極型ICP-MSによる ²²⁸ Raの質量スペクトル	43
図 2-6	高分解能ICP-MSによる ²²⁸ Raの質量スペクトル	43
図 2-7	ICP-MSによる長半減期核種のイオン検出効率	44
図 2-8	α 放射能と原子数の関係の各核種による違い	44
図 2-9	利用可能なICPへの試料導入法	45
図 2-10	ICP中での各元素のイオン化率	46
図 2-11	高分解能（セクタ型）ICP質量分析計概念図	47
図 2-12	直接導入ネブライザー法（DIN）システム概念図	48
図 2-13	DINによる100ng/ml Hg 溶液の測定例	48
図 2-14	(1) Okamotoキャビティーとトーチの断面及び(2) 電界強度の 径方向分布	49
図 2-15	N ₂ MIP-MS の代表的なバックグラウンドスペクトル	50
図 2-16	せん回気流強化型トーチ	50
図 2-17	直線型TOFMS概念図	51
図 2-18	直交型TOFMS概念図	51
図 2-19	飛行時間型ICP-MS概念図	52
図 2-20	ICP-TOFMSによる1 μg/ml Pb 溶液の測定例	52
図 2-21	ダイオードアレイを検出器とした高分解能質量分析計概念図	53
図 2-22	PLASMAX 2 ブロックダイアグラム	53
図 2-23	フィニガンマット社による新しい高圧引加形成	54
図 2-24	セクタ型における磁場掃引法とそのスペクトル	55
図 2-25	Synchro Scanによる掃引法とそのスペクトル	55

図 2-26	旧来の磁場掃引法とSynchro Scanによる質量スペクトルの比較	56
図 3-1	これまで発表されている食事・人体組織中の ³ H濃度	69
図 3-2	秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の自由水 ³ H(FWT)濃度	69
図 3-3	秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の有機結合型 ³ H(OBT)濃度	70
図 3-4	秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の有機結合型 ³ H／自由水 ³ Hの比放射能比(SAR)	70
図 3-5	秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の有機結合型 ³ H(OBT)摂取量	71
図 3-6	秋田県内で1979-91年に生産された糀付き米中の有機結合型 ³ H(OBT)濃度	71
図 3-7	秋田県内で1986年に採取された人体組織試料中の自由水 ³ H(FWT)濃度	72
図 3-8	秋田県内で1986年に採取された人体組織試料中の有機結合型 ³ H(OBT)濃度	72
図 3-9	1989-90年に採取された全血試料の採取地点	73
図 3-10	全血試料の採取地点と自由水 ³ H(FWT)濃度	73
図 3-11	全血試料の採取地点と有機結合型 ³ H(OBT)濃度	74
図 3-12	1989-90年全血試料の有機結合型 ³ H(OBT)濃度および1986-87年降水中 ³ H濃度	74
図 3-13	最近の秋田県における環境中 ³ H濃度	75
図 3-14	河川水のモデル	75
図 3-15	降水と年輪のデータを用い、図3-14のモデルで推定した河川水(飲料水)中 ³ H濃度	76
図 3-16	成長を考慮した人体組織のコンパートメントモデル	76
図 3-17	死亡時年齢の関数としての肋軟骨中有機結合型 ³ H(OBT)濃度、図3-16のモデルによる推定値と実測値	77
図 3-18	死亡時年齢の関数としての胸骨中有機結合型 ³ H(OBT)濃度、図3-16のモデルによる推定値と実測値	77
図 4-1	様々な長寿命放射性核種の1mBq/mlに相当する濃度	86

図 4 - 2	海水中の ⁹⁹ Tcの分析法	86
図 5 - 1	高分解能二重収束型ISP-MS (HR-ICP-MS)	96
図 5 - 2	²³⁷ Np測定のための検量線	96
図 5 - 3	²³⁷ Npの分析スキーム	97
図 5 - 4	HR-ICP-MSによる ²³⁷ Np測定の際の ²³⁸ Uの干渉	98
図 5 - 5	HolmらによるLichen中の ²³⁷ Npおよび ²³⁷ Np/ ²³⁹ , ²⁴⁰ Pu比の測定	98
図 5 - 6	水田表層土壤中の ²³⁷ Np, ²³⁹ , ²⁴⁰ Pu, ¹³⁷ Cs濃度の経年変化	99
図 5 - 7	水田表層土壤中の ²³⁷ Np, ²³⁹ , ²⁴⁰ Pu, ¹³⁷ Cs蓄積量と ²³⁷ Np, ²³⁹ , ²⁴⁰ Pu放射能比の経年変化	100
図 5 - 8	秋田水田土壤に対しての ²³⁷ Np, ²³⁹ , ²⁴⁰ Pu, ¹³⁷ Csの見かけの滞留時間の推定	101
図 5 - 9	福井県三方五湖及び丹生湾での堆積物コア試料の採取地点	102
図 5 - 10	三方五湖の1つ菅湖の堆積物中のNp, Pu, Am, Cs濃度の深度分布	103
図 5 - 11	三方五湖及び丹生湾堆積物中のNp, Pu, Am, Cs蓄積量の比較	104
図 5 - 12	三方五湖及び丹生湾堆積物中のNp, Pu, Am, Cs蓄積量の放射能比の比較	104
図 6 - 1	TIA法におけるパルスの取り扱い方	127
図 6 - 2	STA法の理論曲線	127
図 6 - 3	²³² UのSTAスペクトル	128
図 6 - 4	MTA法における時間間隔分布のケーススタディ	128
図 6 - 5	MTA法の理論曲線	129
図 6 - 6	²¹⁰ Poの溶液からのMTAスペクトル	129
図 6 - 7	平衡に達した ²³² Uからの典型的なMTAスペクトル	129
図 6 - 8	MTA法における検出限界	130
図 6 - 9	MTA法の検出限界に対するdtの影響	131
図 6 - 10	MTA法による玉川温泉水中の ²²⁰ Rn- ²¹⁶ Po相関事象の変化	132
図 6 - 11	放射能強度比と ²²⁸ Ra強度の変化	132
図 6 - 12	液体シンチレーションの発光過程	133
図 6 - 13	π 電子構造を持つ有機分子のエネルギー準位	133
図 6 - 14	シンチレーションの速い成分と遅い成分	134
図 6 - 15	光電子増倍管の陽極回路を表す簡単な等価RC並列回路	134

図 6-16	最上段に示されている指數関数的な光パルスを仮定し、陽極時定数が大きいとき（場合 1）と小さいとき（場合 2）の 2 つの極端な場合の陽極電圧 V (t) の図。	135
図 6-17	波形弁別法 (PSD)	135
図 6-18	親と娘の壊変を弁別するための PSD-TIA システムの構成	136
図 6-19	^{226}Ra を含んだジオキサンシンチレータからのゼロークロッシング時間分布	136
図 6-20	放射平衡に達した ^{226}Ra 試料を含む液体シンチレータからのスペクトル	137
図 7-1	北半球で行われた大気圏内核実験	145
図 7-2	月間降下物中の ^{90}Sr の推移	146
図 7-3	月間降下物中の ^{137}Cs の推移	146
図 7-4	土壤 (0 ~ 5 cm) 中の ^{90}Sr 蓄積量の推移	147
図 7-5	土壤 (0 ~ 5 cm) 中の ^{137}Cs 蓄積量の推移	147
図 7-6	牛乳中の ^{90}Sr 濃度の推移	148
図 7-7	牛乳中の ^{137}Cs 濃度の推移	148
図 7-8	日常食中の ^{90}Sr 濃度の推移	149
図 7-9	日常食中の ^{137}Cs 濃度の推移	149

1. はじめに

核燃料サイクル諸施設から環境中へ放出される放射性廃棄物の環境中での挙動を把握し、長期的な環境影響を評価するためには、その基礎として環境中での長半減期核種の分析・測定法を確立する必要があり、関係機関において種々の長半減期核種の放射能測定による定量法が開発されてきた。

近年、従来の放射能測定法に代わる方法として、質量分析法の利点が強調されるようになるなど、長半減期核種の定量法に係る方法論としては、新技術の導入によりその過渡期を迎えている。

また、広域的な環境影響を評価する上で、各研究機関が同一の分析水準で極低レベルの長半減期核種を分析・測定し、相互評価できることが極めて重要となってきている。

以上の観点から、主要な環境放射能研究機関における長半減期放射性核種の新技術による分析測定法、標準分析法の調査及び環境中における核種の移行、挙動調査等、長半減期放射性核種の定量法に係る総合的な調査研究を実施した。

本調査研究を実施するに当たっては、当（財）原子力安全技術センターに「長半減期放射性核種定量法調査委員会（委員長 橋本哲夫 新潟大学教授）」を設置し、本委員会のもとで調査検討を行った。

本年度の調査研究課題は、3年度目に当たるため第一線で活躍中の専門家の研究（専門）課題、つまり現時点での新技術による分析法と放射能測定法の各々の利点・適用範囲等をレビューした。

具体的には、各委員の担当分野は以下のとおりである。

（敬称略）

・質量分析装置等の機器分析法の適用範囲についての総論 五十嵐康人

「環境放射能分野の質量分析法の応用」

・トリチウム 久松俊一

「食品・人体中のトリチウム」

・テクネチウム 百島則幸

「ICP-MSによる⁹⁹Tcの分析法」

・ネプツニウム 山本政儀

「高分解能ICP-MSによる極微量²³⁷Np の定量」

・天然系列核種

橋本哲夫

「液体シンチレーション計測法を用いた微量 α 放射性核種定量法の新展開」

—パルス時間間隔解析法による天然系列核種の定量—

・バックグラウンド調査

森本隆夫

以下、上記各分析法に関する詳細な調査結果を次章以降に順次示す。

2. 環境放射能分野への質量分析法の応用

2.1 はじめに

多元素同時超微量分析法である誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)につき概観し、その環境放射能分野、特に長半減期核種の検出・定量への応用について論じる。環境試料中の長半減期核種の分析は一般に困難なものである。これらの核種の現環境下での濃度レベルは極めて低く、また半減期が長いので壊変定数が小さく、放射能濃度レベルも低いという理由のためである。従って放射能を測定するよりはむしろ、原子の個数を測定する方が手取り早いという考え方が出てくる¹⁾。筆者らは、ICP-MSの環境放射能分野への導入に早期より携わってきた²⁾⁻¹⁵⁾。本稿ではこの経験にもとづき、ICP-MSでどの程度のことまで実際に可能であるか論考する。

本章は1990年に書かれた総説をもとに、その後の進展などについて加筆したものである。その構成はおおよそ次のようである。まず他の無機質量分析法を概説し、ICP-MSと比較しつつその利点を述べる。次いで実際の応用例につき述べ、さらにICP-MSにおける主要な干渉 a)スペクトル干渉、b)目詰まり現象、c)マトリクス効果について説明する。このうちc)マトリクス効果について、特に重点を置き、詳しく論じた。ICP-MSの応用に際しては、どの程度のレベルまでその検出限界を下げ得るかが一番の問題である。放射能測定との比較を交えつつ、ICP-MSの検出効率、検出限界について述べる。さらに検出効率を主要なファクターに分けて、いかに効率を上げ得るか考察する。最後に、この他の課題やここ数ヶ年に成し遂げられたICP-MSの発展について触れる。

2.2 質量分析法

質量分析法とは、図2-1に示すように、試料を個別の原子にバラバラにした上で（原子化→イオン化）、それらをその種類に従って分類し（ソーティング）、計数し、その元素組成を知る方法である¹⁶⁾。質量分析法は、原子化-イオン化とソーティングの仕方により分類可能である。質量分析法(MS)の中で長半減期核種の分析に応用されてきた方法について最初に述べよう。 a)表面電離型質量分析法(TIMS)、 b)加速器質量分析法(AMS)、 c)レーザーイオン化型質量分析法（共鳴イオン化、RIMS）の3つを挙げることができる。筆者は、ICP-MS以外については門外漢だが、各方法の長所、短所をまずは考えてみたい。これらの他にもスパークソース質量分析法、2次イオン質量分析法、グロー放電質量分析

法 (GDMS ; 本法はプラズマイオン源の方法であるから、広義にはICP-MSと同じ枠にくくられる。河口、中原による成書¹⁷⁾ では一章がGDMSに割かれている。) なども考えられるが、本稿では詳しく触れない。無機質量分析法の現状全体について概観したい読者は、例えば、Koppenaal の原子質量分析法と題した総説^{18) - 20)} を参照されたい。進展の著しいこの分野にあって、方法がきれいに整理されており引用文献も豊富である。

2.2.1 表面電離型質量分析法

TIMS²¹⁾ は最も良く用いられてきた方法であり、装置もかなり普及しており年代学には必要不可欠な武器である。 $10^4 \sim 10^5$ 原子の検出が可能であり、また同位体比測定の繰り返し精度は極めて良い。測定の相対標準偏差(RSD)は通常0.1%以下である²¹⁾。例えばVGの質量分析計セクター54での⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比測定精度は、マルチコレクタを使用した場合、RSDにして 0.0001 %以下に達する²²⁾。しかし、TIMSによる一回の測定時間は数時間から十数時間をするのが普通で、いわゆる試料のスループットは良くない。一日に処理できるのはせいぜい数試料である。分析元素はフィラメント上に直接試料溶液として塗付される。イオン交換樹脂粒に分析元素を吸着させフィラメント上に固定するresin bead 法²³⁾、シリカゲルの懸濁液と試料溶液を混合しフィラメントに塗り付けるsilica gel 法、電着法などが試料調製法として用いられる。この他、分析元素によっては試料そのものをフィラメント上に固定することもあるが、一般に分析元素は化学分離される。数元素以上の多元素の同時分析は、普通困難である。検出には、1価の正イオン、酸化物イオンが用いられるほか、イオン化ポテンシャルの大きい元素に対しては負イオン化モードでの検出も行われている。負イオン化モードは、Tc²⁴⁾ や I の分析において有用であろう。アクティベータと呼ばれる試薬を用いたり、より強いイオンビームを得るために工夫が行われている。TIMSでは再現性良く一定のビームを得るのが困難で、試料間で強度の相対比較が行えないのと、測定時間が長いという理由で定量には同位体希釈分析(ID分析)^{21), 25)} が用いられる。ID-MSによる元素分析用の装置として、四重極型の質量分析計を組み込んだタイプが市販されており、このタイプでは数十分内外での測定が可能である^{26), 27)}。ID分析は最も良い測定精度をもつ分析方法ではあるが、長半減期放射性核種のようにその同位体の入手が困難な場合、定量を行うこと自身が難しい。

2.2.2 加速器質量分析法

AMS^{28)~31)} は、S/Nがよく高感度の分析法であり、 10^4 原子のレベルの検出が可能である。特に¹⁰Be、¹⁴C、²⁶Al、⁴¹Ca等の軽元素の同位体より¹²⁹Iに至るまでの長半減期放射性核種（いずれも宇宙線生成核種）の定量に威力を発揮している。また最近はM>180の重元素の分析も行われている³²⁾。AMSにおける測定時間はTIMSに比べればずっと短かい。定量は通常標準試料との比較によって行われる。まず、分析元素は化学分離されてソースターゲットとされる。Csイオンガンによるスパッタリングでターゲットからたたきだされてイオン化された分析核種は、予備加速を経て加速器に送られる。最もよく使われるのは、タンデム型の加速器で、大きな加速を得ることができるので質量分解能が極めて良い。また3価以上の電荷を持つイオンとして加速するため、炭化水素等の分子イオンは分解してしまう。このため、バックグラウンドが極めて低く、 10^{-16} といった極めて小さな同位体比も測定可能である。AMSで工夫がこらされているのは、同重体の分離である。AMSでは分析元素を負イオンとして加速するので、負イオンの形成のし易さの度合で分離がまず行われる。磁場での電荷交換が、原子番号Zに依存することを利用したガス充填マグネット、阻止能(dE/dx)が入射粒子のZに依存することを利用したガス検出器($\Delta E/E$ 粒子判別計)が組み合わされる^{28), 29)}。しかし、大型の施設が必要であり、まだ我が国で利用できる施設は限られている。施設として設計、建設するか、あるいは既存の加速器施設に新たなラインを設けなければならないので、コストも他の質量分析法に比べ莫大なものとなる。

2.2.3 レーザー共鳴イオン化型質量分析法

レーザー共鳴イオン化質量分析法(RIMS)^{33), 34)} は、目的元素を共鳴吸収により選択的にイオン化する方法で、極限技術であるSingle Atom Detection(SAD)にまで到達し得る方法として、将来的に有望なものと思われる。一般にSADでは、レーザーで誘起された蛍光を促しての検出が考えられている³⁵⁾。しかし、光子よりもイオンを検出する方が容易であろう。分析元素は通常化学分離され、フィラメント上に固定される。電熱気化等により原子蒸気となった分析元素に共鳴吸収をもつレーザーを照射しイオン化して、同時にこのレーザーショットをトリガとして飛行時間型(TOF)質量分析計で測定することが行われている^{36), 37)}。多段階の共鳴吸収による選択的励起を利用しているため、炭化水素等の分子イオンによるバックグラウンドは低い。また、同重体をうまく分離できる。2次イオン質量分析法(SIMS)と結んで、これを原子化部として用いることもできる。共鳴イオン

化においては、いかに効率よい励起のステップを探すかが重要である。2段励起と3段励起が現在考えられている³⁸⁾。ある一定の体積を占める原子蒸気に対し、レーザーの照射される範囲は限定されていて、照射のサイクルも限られてくることから、イオン化効率をどこまで上げることができるかが本法の最大の問題であろう。定量にはID分析を用いねばならないのも欠点のように思われる。分析上の様々な要請からして、イオン化部、質量分析部の構成はいろいろと考えられ、現時点では研究室で組みあげられた自家製の装置がほとんどである。⁹⁰Tc、Pu同位体などではだいたい 10^6 原子レベルの検出ができるという。

RIMSによる驚異的な測定例について触れておこう。Oak Ridge研究所を中心としたグループはRIMSによる地下水中的⁸¹Krの検出を試みている^{38), 39)}。一連のガス分離後、⁸¹Krは四重極型質量分析計を利用して同位体濃縮され、共鳴イオン化(RIS)チャンバに導入される。RISチャンバ内に、リリースされたKrはいったん、コールドトラップに捕集され、その後、加熱レーザーにより原子化される。この後加熱レーザーと同調したRISレーザービームによりKrをイオン化し、TOF分析計で質量分析している。このシステムでは、スイスの深層地下水 2 ℥に含まれる⁸¹Kr 1200 ± 300原子を検出できたという。

2.3 誘導結合プラズマ質量分析法

ICPは、発光分光法(AES)での良好な励起源であるばかりか、質量分析の極めて良いイオン源である。プラズマガスであるArより高いイオン化エネルギー(>15.75eV)をもつ、N, O, F, Ne, Clといった元素以外では、多くの元素がほぼ100%イオン化されることを利用している。このことからわかるように、ほとんどの元素をしかも多元素を同時に測定することができる。多元素が同時分析可能というのは、他の質量分析法にないICP-MSの特色である。もう1つの本法の大きなメリットは、試料を溶液としてICPに導入できることである。他の質量分析法と異なり試料調製が容易である。質量分析部に通常用いられる四重極分析計は、高速で全質量を msecオーダで掃引できるので、通常の微量元素の1回の分析測定は1分もあれば終了する。従って試料のスループットは極めて良く、長半減期核種の測定でも一日30試料、ないしはもっと多くの試料の処理が可能である。短時間測定が可能であり、定量は検量線法によって行うことができる。ID分析も当然用いることができる。ICP-MSにおけるID分析では、ごく短時間のうちに試料、スパイク、混合物の同位体比が測定できる。従って同位体比測定における質量分別効果並びに装置による偏差をキャンセルできるので、試料やスパイクの同位体比の「真値」を知らないてもよい⁴⁰⁾。感度も

現在市販の機器でpgレベル($10^{10} \sim 10^{11}$ 原子)が充分に検出し得るので、ルーチン分析に全く適している。すなわち、溶液試料としてpg/mlの濃度レベルがあれば、多くの元素について必ずしも化学分離なしに、測定が可能だと言うことである。このようにICP-MSは、他の質量分析法に優る数々の利点を有している。

この極めて画期的な方法は、1970年代より英国のGrayらによって構想され、彼らとの共同研究を通じて、Iowa州立大 Ames 研究所のHoukらにより初めて実用化された^{41), 42)}。最初のHoukらの論文⁴³⁾は 1980 年に出されている。1983年に英国 VG Isotopes (現FI Elemental)、カナダSciex (販売Perkin Elmer社) の2社により、量産化が開始され、装置が市販されるようになった。現在、海外では上記2社に加えFinnigan MAT社などが、また日本国内では、セイコー電子工業、横河、島津製作所、日本電子、日本ジャレルアッシュなどのメーカーが製造を行っており、既に全世界で約1000台近くの装置が稼動しているという。日本ではこのほか名大の河口らが早くより、自家製の分析計を作製している⁴⁴⁾。第1世代の分析計では後で述べる干渉とともに装置の不安定性に起因して、目的元素の信号強度が大きく変動(ドリフト)するのが、問題であった。しかし、装置の改良に加え、ユーザ側での研究の進展もあいまって、種々の問題点も克服されてきた。また、市販装置での検出限界もこれと歩調を合わせ格段に低くなっている。1995年現在市販の装置は第四世代または第五世代と言える。ICP-MSは、その潜在的な能力や可能性が明かになるにつれ、究極的な多元素同時極微量分析法として、様々な分野への応用が爆発的に広がっている。

2.3.1 ICP 質量分析装置の概要

ICP-MS装置の概要を図2-2に示す⁴⁵⁾。ICPには通常のAESに用いられているものが使用され、高周波電源には27MHz及び40MHzの2つの型が市販されている。ICPで生成したイオンは、最終的には高真空の質量分析部(10^{-6} Torr以下)にイオンビームとして導入される。このICPと分析部を結ぶ中間部分がこの装置の心臓とも言えるもので、インターフェイス部と称されている。この部分はさらにコーンと呼ばれる穴のあいた金属性円錐2つ(サンプリングコーン、スキマーコーン)と、イオンレンズ部とに分けることができる。プラズマはまずプラズマ中に沈められたサンプリングコーンの穴を通してサンプリングされ、さらに一部がより真空度の高いイオンレンズ部に導入される。ここで中性粒子は排気され残ったイオンのみがビームとして質量分析部に導入されるべく成形・収束される。このイオンレンズ部の構成は各メーカー各様で、装置の性能を左右し得る重要な部分である。また、

検出器にはチャネルトロンと呼ばれる2次電子増倍管が用いられているが、ICPよりの真空紫外光、高速中性粒子を感じてしまう。これによるバックグラウンドの上昇を防ぐため、通常フォトンストップあるいはバッフルと呼ばれる目隠し板がイオンレンズ部に含まれている。質量分析部には、普通四重極型のものがその簡便性から用いられており、従って質量分解能は低く、同重体を分離することはできない。また、高速での電場掃引によってある特定の質量-電荷比(m/z)のイオンのみを選別しているので、正しい意味での同時分析法ではないという欠点がある。

ICP-MS全般に関するより詳しい説明はこれまでに出されている数々の優れた総説、解説等^{16), 17), 41), 48)~59)}を参照してほしい。このうち、Hiftje and Norman による総説¹⁶⁾は引用文献が項目別に整理されており、方法論の今日的展開を知るのに適している。日本語で書かれた解説としては、河口、中原編「プラズマイオン源質量分析」が最新かつ網羅的である¹⁷⁾。ぶんせき誌にも幾つかの総説が掲載してきた^{48)~50)}。また、原口らによるICP-AESの著書⁵⁸⁾でもICP-MSについて述べられているので、ICP全般についての理解を深める意味で参考するとよい。

2.3.2 ICP-MS による測定

長半減期核種の測定におけるICP-MSのメリットを、まず測定データを1つ挙げて示そう。表2-1にICP-MSでのTh、Uの測定データ⁶⁰⁾と、計算で得た低レベル放射能測定によく用いられる α 線スペクトロメトリによる計数値(計算による)の比較を載せた。試料としては米国標準技術研究所(NIST、前NBS)より領布されているSRM 4352 Human Lungで、本試料中のTh、Uの保証濃度は各々、52および8.1ng/g dryである。ICP-MSでは、一質量当たりの測定時間は数秒間で、一回の測定には約1分を要した。数値は生のカウントであるからバックグラウンドを差し引いて考えねばならないが、バックグラウンドは通常5~10cps程度であるから50カウントとこの場合見積っておけばよい。一方、 α 線スペクトロメトリでは、10gの試料を処理し化学分離を行った末、約5日間の測定を行ってもこの程度の計数値しか期待できない。 α 線検出器のバックグラウンドは一般に極めて低く(0.000数cpm)、この測定時間でせいぜい数カウントというところであろう。環境試料中のTh、Uの分析では明らかにICP-MSが優れている。以下に、さらにこのことを天然核種、人工核種の順に示そう。

2.3.2. (1) トリウムとウラン

Thは質量232の同位体が存在度ではほぼ100%を、Uでは238が約99.3%を占めるので、これらを用いて定量する。試料溶液中の濃度が数pptあれば、化学分離せずに比較的簡単に検量線法により同時定量できる。このような高い感度を従来の放射化学的手法に期待するのはかなり難しい。試料は酸によって有機物を分解し、最終的に10%硝酸溶液とする。酸の濃度はThの吸着による損失を防ぐために高めにする。また、酸は高純度試薬を用いる。試料溶液の塩分（灰分）濃度は、サンプリングコーン等に塩分が沈着して詰まってしまうのを避けるために、なるべく1000ppm以下に抑える。

塩の濃度が高いときに発生するマトリクス効果の対策には、最も簡単な方法である内標準補正法を適用する。検量線を作成する標準と試料溶液に一定濃度（数～100ppb）となるようにある元素を添加する。10万カウント以上の信号強度が得られれば良い。ブランク試料での内標準元素の信号強度をもとに、これとそれぞれの試料での強度が同一となるよう補正する。ブランクあるいは標準試料での内標準元素の信号強度を I_0 、 i 番目の試料溶液での強度を I_i とすると、測定元素Mの実際の濃度 M_0 は見かけの測定値を M_i として、

$$M_0 = M_i \times I_0 / I_i \quad (1)$$

で計算される。内標準元素にはマトリクスに対して目的元素と同様な応答を示すものを選ばねばならない。筆者らはInをはじめ幾つかの元素を実際の生物試料溶液に添加してテストし、目的元素と質量が近いもの、つまりTh、Uの場合、Tl、Bi（とりわけBi）が内標準元素として適していることを見いだした⁶⁾。

図2-3に、食事による元素摂取量を知るために日常食試料中のTh、Uを測定した際の、内標準元素Biの信号強度変化を示す^{6,1)}。横軸は各測定を表す。興味深いことに装置の最適化は同一だが、aの場合は感度が上昇してBiの信号強度が大きくなり（増感）、bの場合では逆に減感が生じた。ただし、aで著しく信号が低下した点はネブライザの目詰まりによる。信号の変動は複雑だが、内標準法できれいに補正される。変動補正の結果、10%ほどの系統誤差の範囲で分析値が得られた。なお、この分析値の確からしさは、米国標準技術研究所（NIST;旧NBS）の標準環境試料SRM 1571 Orchard Leavesを10-15試料毎に測定して確認した。

2.3.2. (2) トリウムの同位体希釈分析

いくら感度が高いと言っても、分離・濃縮がどうしても必要な場合がある。このような

場合 ICP-MS でも同位体希釈分析が利用でき便利である。筆者らは、天然の同位体である ^{230}Th （半減期 8×10^4 年）をスパイクに用いて生物標準試料などに含まれる ^{232}Th を定量した¹⁴⁾。 ^{230}Th は U 系列の核種であり、古い高純度の U 試薬か Th を含まないウラン鉱等から得られる。U 試薬からイオン交換法で得たスパイクを試料に添加し、酸分解して同位体平衡にし、ついでイオン交換法により Th 同位体を精製した上で ICP-MS で測定する。図 2-4 にスパイク溶液の ICP 質量スペクトルを示す。

測定試料は 10% 硝酸溶液 10 ml とし、 ^{230}Th の濃度が数十 ppt となるように調製した。この試料に対し約 1 分間の測定を 5 回繰り返して行ったが、232/230 同位対比の精度はこのよ うな低濃度でも相対標準偏差にして 2 % 以下に収まり、実用上充分用いられる精度が確保できた。化学分離を行っておけば、低濃度でも安定したデータが得られる。

^{230}Th は一般の試料中には原子数では ^{232}Th に比べ無視できる程度にしか含まれていない。そのため同位体希釈の式は一般式に比べずっと簡単になる。R_t をスパイクの中の 232/230 原子数比、R_m をスパイクと試料の混合物中の 232/230 比、そして T をスパイク中の ^{230}Th 原子数とすると、試料中の ^{232}Th は、

$$(R_m - R_t) \times T \quad (2)$$

で表わされる。 ^{232}Th の定量結果の精度はスパイク中の ^{232}Th の含量が低いほど良く、わずか数百 pg の ^{230}Th を試料に加えて化学分離し測定することで、ng レベルの ^{232}Th がうまく定量できた。

2.3.2.(3) ラジウムとその他の天然核種

U 系列に属する ^{226}Ra は、半減期が 1600 年と Ra 同位体のなかで最も長寿命で、ICP-MS で測定できる。Ra はアルカリ土類に属するので、Th や U よりイオン化され易く感度が高いと推測される。図 2-5 に、四重極型 ICP-MS で得た ^{226}Ra の質量スペクトルを示す。このときの単位質量当たりの積分時間は約 70 秒で、1.4 ppt の濃度の ^{226}Ra が充分定量できる。図 2-6 に二重収束型 ICP-MS で得た ^{226}Ra の質量スペクトルを示す。この型では四重極型よりはるかにバックグラウンドが低く、さらに少量まで定量できる。ICP-MS は ^{226}Ra の新しい測定法として有望である。

この他、ICP-MS は、 ^{99}Tc ^{21), 62)-64)}, ^{129}I ^{62), 65), 66)}, ^{230}Th ⁶⁷⁾, ^{237}Np ^{31), 5)}, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ⁴⁾ の分析測定に応用されてきており、これらの核種が pg/ml の濃度レベルに分離、濃縮できれば、容易に定量し得る。さらに大規模な濃縮や化学分離法と適宜組み合わせるこ

とで、より低濃度のものの分析も容易に行い得る⁹⁾。

2.3.2. (4) テクネチウムなどの人工放射性核種

⁹⁹Tcは 2.14×10^5 年の半減期をもつ純 β 放射体で、²³⁷Npは半減期 2.14×10^6 年の α 放射体である。核実験由来のものに加え、諸外国の再処理施設周辺では汚染が見い出されている。これは、両核種がともに複雑な酸化状態をとるため放出管理が困難なことに起因する。複雑な化学のため分離精製もやはり難しく、また検出に容易な γ 線を放出しないため、環境中の挙動、濃度レベルについてもこれまで不明な点が多くかった。²³⁹Pu（半減期 2.41×10^4 年）は核燃料物質でその毒性については多くの議論があり、環境安全上非常に重要な核種である。分離分析法は詳細に研究されており、 α 線スペクトロメトリにより定量するのが一般的であるが、この方法では²³⁹Puと²⁴⁰Pu（半減期 6.55×10^3 年）が近接したエネルギーの α 線を放出するため両核種併せて測定される。自明なことだが、これらの核種の半減期は²²⁶Raより長く、同一放射能量ならばRaよりもICP-MSで測定し易い。

⁹⁹Tcの場合 β 線測定によるが、低レベルではスペクトル同定についても難点がある。その点ICP-MSでは質量スペクトルが得られ、検出限界も放射化分析法などよりも低い。表2-2に各種の方法による⁹⁹Tcの検出限界を示す^{6,8)}。現在ではICP-MS装置の高性能化がさらに進んでいるので、これよりさらに低い検出限界が期待できる。測定は、他の核種も同様であるが、pptレベルに分離濃縮し検量線法により定量する。実試料を分析した際⁹⁹Ruがスペクトル上妨害となるのがこれまで問題だった。Moritaらは土壤中に含まれる⁹⁹Tcを酸抽出後、液性を中性として陰イオン交換により回収し、次いで炭酸カリウムーシクロヘキサノン系でTcを抽出しRuを除くことに成功した⁸⁾。なお、収率トレーサには^{95m}Tcを用いている。この分離法とICP-MSを組み合わせて得られたデータと液体シンチレーション法によるデータとの比較を表2-3に示す。両者は良く一致するが、ICP-MSによる方が簡便である。

²³⁷Np、²³⁹、²⁴⁰Puは溶媒抽出とイオン交換を組み合わせた分離法により同一の画分に分離精製することができる。この場合Npの定量と²⁴⁰Pu/²³⁹Pu比（240/239比）の定量が同時に見える。Kimらは核施設よりの汚染の著しいアイリッシュ海沿岸の堆積物に含まれる²³⁷Npと240/239比を測定し、これら核種の沿岸環境での挙動について議論している^{6,8)}。ICP-MSによる測定では試料量が従来法の約1/10で済む。この堆積物試料について、ICP-MSと α 線スペクトロメトリにより筑波大学と金沢大学とでそれぞれ独立に定量した結果が比

較報告されている⁶⁰⁾。両法によるデータは非常によく一致しており興味深い。

240/239比は放出源によって異なり、検出されたPuが核実験由来なのか、施設由来のかを知る指標となり得る。上述の例では同比は四重極型によって求められているが、二重収束型ICP-MSと超音波ネブライザを併せ用いると、感度が大幅に改善されるので同位体比測定精度および確度が向上する¹³⁾。比較を表2-4に示す。

2.4 ICP-MSでの干渉

このように実例を示すと良いところばかりのようだが、どんな方法でも必ず欠点がある。次にそのあらましを述べる。その後で再び放射能測定との比較に戻ろう。

ICP-MSにおける主要な干渉として次の3つを挙げることができる^{16), 17), 41), 50) - 57)}。

a)スペクトル干渉^{70), 71)}、b)高塩濃度溶液によるサンプリングコーン等の目詰まり^{6), 51), 56), 72) - 74)}、c)目詰まり以外のいわゆるマトリクス効果(非分光学的干渉)^{16), 17), 75) - 84)}の3つである。このうち、後ろの2つは実際の分析例を紹介した節でも簡単に触れたが、初期の分析装置の不安定性(ドリフト)とあわせ、大きな問題であった。

2.4.1 スペクトル干渉

現在主流の測定装置は、四重極型質量分析計を使用している為、同重体ないしは分子イオンとの分別は不可能である。例えば、我々が注目する核種の⁹⁹Tcを定量する場合、試料中の⁹⁹Mo、⁹⁹Ruが妨害となる^{2), 63)}。特にRuはTc同様多数の酸化状態をとり得るので、注意深い化学分離が必要である。また、同重体がなくともバックグラウンドイオンとの重なりがあった場合には、測定が極めて難しいことになる。プラズマは高温であるので、炭化水素イオンは、普通、バックグラウンドとして存在しない。バックグラウンドイオンは基本的には、プラズマガスであるArのイオンと、大気成分、また水溶液として試料を導入した場合水に由来する。特に O^+ 、 OH_2^+ 、 Ar^+ 、 ArH^+ が大きなピークとして観測される。ほとんどは、⁴⁰Ar₂⁺以下の質量域、すなわち80以下の領域に存在する。表2-5にGrayの総説⁴¹⁾から引用した1%硝酸溶液での主な妨害イオンを示す。長半減期核種の多くは、80より重い質量域にあり、バックグラウンドイオンによるスペクトル干渉にはたいていの場合注意しなくてよいと思われる。しかし、Iの長半減期同位体である¹²⁹I(1600万年)の定量はこの例外である。プラズマガスのAr中には不純物として、Kr、Xeが含まれており、¹²⁹Xeが妨害となる可能性が大きい。

この他に、試料の溶媒である酸由来の分子イオン⁷¹⁾もバックグラウンドイオンに含めることができよう。これらを含めたバックグラウンドイオンは、TanとHorlick⁷¹⁾により一覧表にまとめられている。例えば硝酸では ArN^+ 、塩酸、過塩素酸では ArCl 、 ClO^+ 、 ClO_2^+ 、 ClOH^+ 、 ClO_2H^+ など、硫酸では SO^+ 、 SO_2^+ 、 SOH^+ 、 SO_2H^+ 、 ArS^+ などの分子イオンが生じ、より複雑なスペクトルを与える。これらの酸のうち硝酸が最もシンプルなバックグラウンドを与えるので、硝酸が溶媒として最も好ましい。この他ある元素Mがマトリクスとして大量に溶液中に含まれていると、Mの副次イオンとして M^{2+} 、 MO^+ 、 MAr^+ 、 MH^+ などが生成する。これらのイオンによる妨害については、VaughanとHorlick⁷⁰⁾により良くまとめられている。このうち2価イオンは、m/zにもとづいて質量分析がなされているから、ちょうどM/2の位置にピークとして出現する。2価イオン、酸化物イオンや水酸化物イオンは最適条件下^{85), 86)}では主ピークに対して数%以下程の生成割合しかもたないが、高塩濃度試料中のトレース量の元素を分析する際には、考慮する必要がある⁷⁰⁾。酸化物イオンの生成の割合が大きいのは、ラントニド、アクチニド元素のように比較的大きなM-O結合エネルギーをもつ元素群らしい⁸⁷⁾。また、酸素の大部分は試料の水由来であるから、ネブライザで生成した霧が充分に乾燥されれば、酸化物、水酸化物イオンの強度は減少する^{88), 89)}。同じ理由で試料導入を電熱気化法で行っても、水由来のイオン成分の信号は低下する。主ピークが極めて大きな場合には水素化物イオンでも注意を要する。例えば、 ^{238}Pu を定量する場合²³⁸ U^1H^+ イオンの寄与を考慮しなければならない。こうした例では、化学分離は不可欠であろう。

2.4.2 サンプリングコーン等の目詰まり現象

高塩濃度の溶液を装置に導入した場合の問題がb)とc)である。また、通常の溶液導入の代わりに、固体試料を直接サンプリングする試料導入法（レーザーアブレーションやアーケネブライゼーション）を用いた場合、多量のマトリクス元素がICPに入るので、特に目詰まりは生じやすい^{73), 74)}。目詰まりは、マトリクス元素がサンプリングコーン表面に析出、付着し、オリフィスの開口面積が小さくなるという純粋に物理的な原因により生ずる⁷²⁾。開口面積が減少すれば、プラズマサンプリングの効率が低下するのでシグナルは大幅に低下し、測定は困難なものとなる。特に不溶性の酸化物を形成するものやリン酸塩を含むものでこの傾向は著しい。従って生物試料のように高塩濃度溶液では避けることのできない問題である。目詰まりは一旦生ずると希酸溶液を流した程度では回復しない。従

って装置を停止して目詰まりを生じたコーンを掃除するか、新しいものと交換する必要がある。しかし一般には、溶解している塩の濃度を $1\text{mg}/\text{ml}$ 以下(0.1%以下)とすれば、激しい目詰まりは避け得る。著者らの経験^{15), 61)}では、人体試料では $0.8\text{mg ash}/\text{ml}$ が、食事試料では $1\text{mg ash}/\text{ml}$ が実用上の限界の塩濃度であった。

このことが実は、ICP-MSの検出下限を縛るものとなる。後述するように、光子によるバックグラウンドのみを考えた場合、ICP-MSの検出下限は溶液中では pg/ml のレベルである。ここで、分析元素の濃度がマトリクス元素に対して 1ng/g すなわち 1ppb の場合を考える。目詰まりの生じない、耐えられるマトリクス濃度は約 $1\text{mg}/\text{ml}$ であり、この濃度に試料溶液を調整すると、分析元素の溶液中濃度は約 $1\text{pg}/\text{ml}$ となってしまう。すなわち検出限界の濃度レベルである。結局、溶液中で pg のものが検出できても、固体の試料に換算し直して考えると ng のものしか検出できないことになる。我々の経験では、例えば骨中のTh、U、重希土がこの場合であった。骨マトリクス(リン酸カルシウム)は灰化等の処理では全く減容が行えないので実試料での検出はかなり困難であった。これを解決するには、後述のように、多様な試料導入法に頼るか、装置の改良による高感度化を待つしかない。この意味では化学分離法の有用性は依然として強いものである(注:たしかに1990年当時は pg/ml は装置性能の限界であったがさらに高感度化が実際に進んでいる。1994年段階では、その限界は $10\text{fg}/\text{ml}$ のレベルにあると考えられる。すなわち、約100倍感度が改善されたので、この束縛条件は緩くなったということができる。)。この他、高塩濃度溶液を装置に導入した場合、ネブライザが目詰まりを生じ、シグナル強度が減少することがある。この目詰まりは希酸溶液によって導入系をリーンスすることにより回復する。

2.4.3 マトリクス効果

c)のマトリクス効果は化学分離を行わずに試料を導入した場合の最も厄介な問題であろう⁷⁵⁾⁻⁸⁴⁾。マトリクス効果とは試料溶液中に塩が存在したときと、標準溶液をただ単に測定した場合とで、分析元素の信号強度が異なる現象である。この変動は大きなときで数十～数百%に及び一般には減感がほとんどの例であるが、ときに増感も報告されている。すなわち正負両方向の効果が報告されている。しかもこれは用いる装置、特にインターフェイス部の設計・配置により異なり、ある元素で特定の方向の変化が起きる訳ではなく、また同一の装置を用いて同様の方法でイオンレンズ系の最適化を行っても増感、減感が起きるという極めて複雑な現象である(2.3.2.(1) 参照)。

当初はこの現象は、ICP-AES でも生ずる、Ca等の易イオン化元素 (EIE)によるArプラズマ中での原子ーイオン平衡でのずれ、すなわち高電子密度が目的元素の解離を妨げるイオン化干渉に起因すると考えられた⁷⁵⁾。しかしこの理論だけでは、増感のような現象は説明できない。現在では「イオンサンプリング効果」といった用語の提案にも示されるよう⁸⁰⁾、ICPのサンプリング過程およびビームがイオンレンズ系を通過する間に生じる現象と理解される。

これを除く、または補正する方法には a) 希釈により塩濃度を0.1mg/ml程度にまで下げるか、 b) この効果に対して分析元素と同様な応答を示す内標準元素を添加する、 c) 理想的な内標準と言える同位体を用いID分析を行う、 d) 適当な手法により化学分離を行う、 e) マトリクス・マッチングを行った標準を用いる、などを考えることができる。このうち c) の内標準補正法が一般的である。

マトリクス効果に関する広範な研究は数々なされており、この中でこの現象中の質量の効果が強く認識されてきている。すなわち一般に減感の度合（先に述べたように減感が一般的）は、目的元素が軽ければ軽い程大きく、かつまたマトリクス元素の質量が重ければ重い程大きい^{77) - 81), 83)}。Hiftje and Normanは「質量依存効果」なる用語を1992年の総説では用いている¹⁸⁾。こうした質量効果は内標準元素を選ぶ際に考慮されなければならない。従って、分析元素と充分質量の近い元素を内標準として選ぶ必要がある。また、分析元素とマトリクス元素の濃度比（モル濃度比）は効果には関係なく、マトリクス濃度にのみ依存する⁷⁹⁾。これを説明するのに2つの有力な説が提案されている。

1つは、SciexのGillsonとDouglasらが詳しく検討したもので、空間電荷効果によるイオンビームの散乱説である^{56), 79), 81), 91)}。Houkをはじめ多くの研究者が現在のところ支持している^{55), 89), 92)}。すなわち、イオンビームは正の荷電を有しており、マトリクス元素イオンが過剰にこれに加わった場合、空間電荷効果による相互反発でビームはより広がろうとし、ビームは攪乱される。各イオンの持つ平均の速度は、Arの持つものとほぼ同等と考えられるから、各イオンの平均の運動エネルギーは質量に直接比例することになる⁹³⁾。従ってビームが攪乱された際にはエネルギーの小さい軽イオンの方が散乱され易く、これに対して重いイオンは、そのままビームの中心にとどまって、受ける影響も小さいと考えられている⁸¹⁾。一方、空間電荷効果によらずとも、重いものがビームの中心に集まるのは、ICP-MSでのサンプリングと同様の方式をもつガス分析システム（分子ビームサンプリング）でも普通に見られるものだという。中性ビームがノズルを通して超音速

ジェットを形成する際、質量の大きい分子がビームの中心に集まる現象が観測されるという。この説明は、上述の現象（減感）にうまくあてはまる。これは、TanとHorlick⁷⁰⁾により示され、河口ら⁸⁰⁾及びKimら⁸⁴⁾によって支持されている。

減感作用は以上述べたようなメカニズムで説明できるが、やはり増感作用はこの限りではない。同等な方法でイオンレンズ系の最適化を図り、かつ同様の組成のマトリクス元素が含まれている場合でも、減感と増感のいずれもが起こる^{6), 15), 61)}。各イオンレンズの印加電圧の設定値は当然、測定日時によって微妙に違い得る。この現象と深く関係している実験がCrainらにより行われた⁸³⁾。彼らは、Ames研究所の自家製の装置でマトリクス効果を研究した際に、興味深い現象を観察した。通常は -12V に設定されている初段の円筒型イオンエクストラクションレンズの印加電圧を +2.5V として、 10^{-3} M以上の濃度の $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を導入した際、見かけの電圧の変化が生ずることがあったという（最大3V）。この変化が負の場合、分析元素の減感が、正の場合増感が生じたという。負の変化の場合何が関与しているかは難しいが、正の変化は、あくまで推測ではあるが、過剰に存在するマトリクスイオンによるレンズの部分的なチャージアップに起因するのではないかと考えられる⁵⁶⁾。インターフェイス部を清掃する際、かなり広範囲に塩が沈着していることが観察される。清掃され磨かれたレンズ表面と塩が多量に付着したレンズ表面ではイオンの衝突によってもたらされる電荷の中和のされ方も当然異なるであろう。

実際イオンレンズの役割は極めて重要で、同一の感度を出すレンズの設定の組合せはいくらでも可能であり、また、類似の性質をもつ隣りあった元素でもかなり感度が異なるようなチューニングの仕方が可能である。マトリクス元素によるイオンレンズ系でのポテンシャルの変化はマトリクス効果の方向を左右するものとして重要であろう。また、だからこそ、レンズ系の設計、配置の違いにより効果の出方が変わると推測される。

すなわち、マトリクス効果とは、マトリクス元素の存在によるイオンビームの攪乱現象として促えるとよく理解できそうである。マトリクス効果を補正するために用いる内標準元素は全質量域にわたって 1 つでよいとする報告もあるが⁸²⁾、イオンレンズ系でのフォーカシングは m/z に基づいており、従って内標準元素を選ぶ際には、分析元素と質量が近いものをその候補とすべきことを再度確認したい^{6), 76)}。内標準補正法は最も簡単なマトリクス効果の補正法であるばかりでなく、目詰まりや装置ドリフトによる変動も当然補正される。

さて一方、プラズマ内でのイオン化干渉のような要因は全く関係ないかというと、そう

とばかりも言い切れない。TanとHorlick⁷⁾はイオン化エネルギーの大きいマトリクス元素と小さいマトリクス元素とでは、イオン化エネルギーの小さいものの方が大きな影響を及ぼすと述べている。またさきに触れたCrainらの研究⁸⁾では、オリフィスの大きさの異なる2つのスキマコーンを使い研究を行っているが、口径の大きなスキマーを用いた場合には上述の質量の効果よりイオン化エネルギーの違いによる効果の差が観測された。すなわちイオン化エネルギーの大きい分析元素の方がより大きな減感作用を受けたという。またKim⁹⁾らは、BからCsにいたるマトリクス元素のCo、Laに対する影響を調べてCo、Laの減感とマトリクス元素のイオン化ポテンシャルとの間に比例関係があると述べている。従って指摘されているように^{7), 9)}、内標準元素を選択する際には、質量のみならず、イオン化エネルギーが分析元素と近いことも考慮に入れるべきであろう。つまり理想的な内標準はその元素の同位体ということになる。

ところで、マトリクス効果の生じない装置というものは、製作可能であろうか。後述する2重収束型の質量分析計⁹⁾では、イオンを4keVの速度まで加速している。もし空間電荷効果等によってビームが散乱されたとしても、イオンのエネルギーが充分大きければ、当然その影響は小さいはずである。従って、マトリクス効果はこの装置では問題にならないだろうと期待されたが、やはり高マトリクス試料を導入した場合、シグナルの変動（減感）が引き起こされるという⁹⁾。

マトリクス効果はここで論考したように単一のメカニズムのみでは説明し切れるものではなく、複数の要因による込み入った現象である。Hiftje and Norman¹⁶⁾は装置系の改良によりマトリクス効果を除去できたというが、著者はこの現象の完全解明までには、まだ若干の時間を要すると考えている。

2.5 ICP-MS と放射能測定における検出効率

さて、再びここでICP-MSによる測定と放射能測定との比較に話を戻し、その効率について考えてみよう。ICP-MSによる単位時間当たりの計数値、すなわち計数率 R_{ICP} は、単位時間当たりに装置に導入される原子の数 N とすべての要因を含んだものとして定義されるイオン検出効率 E_{ICP} の積で表される。

$$R_{\text{ICP}} = E_{\text{ICP}} \times N \quad (3)$$

ここで注意して欲しいのは、最終的に得られる計数値は、試料溶液量、試料数等から決まる測定時間と R_{ICP} の積だということである。実験的に幾つかの長半減期核種について求

めた E_{ICP} の値を図2-7⁹⁾に示す。測定に用いた装置は、(株)丸文南砂事業所に設置されたVG Elemental社製PlasmaQuad PQ2 Plusである。 E_{ICP} は元素間に大きな差はないが、測定日時により装置の状態が若干異なる為、ある幅を持っている。本装置でのイオン検出効率は大まかに言って、 10^{-7} というところである。ICP-MSにおける感度曲線は、四重極分析計の特色により中、高質量側で上に凸となるようなカーブを描く。こうした理由からか、Puについての E_{ICP} はThやUより若干小さい。

一般に、ICP-MS装置の性能として使われるものに感度あるいはレスポンスと呼ばれる数値がある。これは、本章で用いた E_{ICP} の逆数に相当するもので、中質量域のYやInの $1 \mu\text{g}/\text{ml}(\text{ppm})$ の溶液を導入した際得られる計数率で示される^{41), 55), 56)}。第一、二世代の市販装置では $1\sim10 \text{ Mcps}/\text{ppm}$ 程度で、特に状態や調整の良いもので $40\sim50 \text{ Mcps}/\text{ppm}$ であった。第五世代では 100 Mcps が普通のようである。感度の 10 Mcps が E_{ICP} にしてだいたい 10^{-7} に相当すると考えて良い。

さて一方、放射能測定での計数率は次の式で表されよう。

$$R_{act} = \lambda \times E_{act} \times B \times N \quad (4)$$

ここで、 λ は壊変定数、 E_{act} は幾何効率を含む測定しようとするある放射線の計数効率、Bはその放射線の分岐比、Nは原子数である。1年の半減期に相当する λ は、約 $2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ で、 E_{act} は $10^{-2}\sim1$ 、Bは $10^{-1}\sim1$ と考えて良いだろう。長半減期核種をICP-MSで測定する最大のメリットは極めて短時間で測定ができ、かつ定量に充分なカウントが得られることである。放射能測定法では、低レベルの長半減期放射性核種を定量する場合、充分な壊変が生ずるだけの長い測定時間とそれが検出できるだけの低バックグラウンドで高い検出効率をもつ測定器が必要である。大ざっぱな言い方であるが、多数の試料を取り扱う場合は測定時間をむやみに長く取れないから、 $E_{ICP} \gg \lambda$ となれば(感度が高いということ)、その核種の測定では質量分析法がずっと有利だと言える。

図2-8に放射能と原子数との関係を引用して示す⁹⁷⁾。この図で見ると ^{226}Ra の場合 10^{11} の原子(約40pg)があれば、約100壊変/min(dpm)の放射能となる。現実にはありえないが、効率100%で放射能測定するとして、100分で10000カウントが得られる。しかし、 λ は計算すると $1.4 \times 10^{-11} \text{ 秒}^{-1}$ と極めて小さい。ICP-MSでは、装置に導入された原子の 10^6 ないしは 10^7 分の1が検出器に到達する。従って、上記 E_{ICP} は 10^{-6} としてよい。これは ^{226}Ra の λ よりかなり大きい。100dpmの ^{226}Ra は、前述のように、わずか数分間の測定により現在のICP-MS装置で充分に検出されるはずである。

Smithらは、ここで示した考え方に基づきICP-MSと放射能測定法を比較した⁶⁵⁾。電熱気化法(ETV)と組み合わせた場合、数百年以上の半減期をもつ核種では明らかにICP-MSが放射能測定法より優れていると結論している。

2.5.1 ICP-MSにおける長半減期核種の検出限界

検出限界は効率(あるいは感度)とバックグラウンドによって一義的に決め得る。ここでは効率に重点を置いて話を進める。表2-6に E_{ICP} を一率に 10^{-7} として計算した長半減期核種の検出限界の例を示す(この値は第二世代の装置についてのものであり、1995年時点での第四世代あるいは第五世代ではさらに改善されている。)。一般にICP-MSでの元素の検出限界は、単位質量当り10秒の積分時間で、バックグラウンドの 3σ を越える計数値を与える濃度と定義しているものが多い^{41), 51), 54), 98)}。ここではより厳密にCurieによる定義に従い、バックグラウンド計数率が充分に知られているものとし、これを5cps、また単位質量当りの積分時間を90秒、試料溶液導入は通常の同軸型ネブライザでその量を0.5mL/minとして計算している⁹⁾。この計算では約109個の原子が試料溶液1mL中に含まれていれば、検出が可能なことが示されている。すなわち、半減期数万年の核種で、溶液消費量を考慮しても数mBq程度の量があれば検出が可能である。次節ではICP-MSの高感度化について詳述するが、もちろん低バックグラウンド化も検出・定量下限を下げるのに重要である。

2.6 検出限界はどこまで下げ得るか

表2-6に示されたレベルでも一定の環境モニタリング等の用途には充分であると言えるが、さらに低い検出限界を得ることは実際可能である。(3)式に示した E_{ICP} は、さらに複数の要因に分けられる。

$$E_{ICP} = f_s \times f_i \times (f_i') \times f_p \times f_t \quad (5)$$

ここで f_s は試料溶液のICPへの導入効率、 f_i は分析元素のイオン化率(α でよく表される)、 f_i' は2価イオンあるいは酸化物イオンの生成についての要因、 f_p はプラズマサンプリングの効率、 f_t はイオンレンズ系並びに四重極質量分析計におけるイオンの透過効率である。表2-7に現在の装置による f_s , f_i , f_p , f_t の数値を示す。これらの積がさきほど示したように約 10^{-7} となる。これらのいずれかでも改善できれば、さらに感度は上昇する。

2.6.1 試料導入効率

ICP-AESでもごく一般的の試料導入法として同軸型ネブライザにより溶液を噴霧し、これをICPに導入することが行われている。しかし、広く認められているようにこの方法の効率は悪く、2～3%の量の試料しかICPへは向かわず、残りはドレインへ排出されてしまう^{50), 58)}。この効率の悪さを克服することを1つの目的として数多くの試料導入法が研究されてきた^{50), 55), 58), 99)}。成書⁵⁷⁾より得たこれらの導入法を図2-9に示した。多様な試料導入系を利用できると言うのがICPの1つの特徴でもあり、長半減期核種の分析に直接応用できる。

このうち有望なのは、超音波噴霧法(USN)、電熱気化法(ETV)、直接試料導入法(DSI)の3つであろう。USN^{89), 100)}では5μm以下の霧を効率良く発生させられるので、約10%の試料導入効率を得ることができる。HoukらはUSNを試料導入法として、装置の開発当初より用いている⁴³⁾。ETV¹⁰¹⁾⁻¹⁰⁶⁾はグラファイト炉を用いるもの、金属性ポートを用いるもの、金属性フィラメントを用いるものなどがあり加熱気化した試料をArキャリヤーガスにのせてICPに送るものである。各メーカーによっても実際オプションの付属品として市販されていて各社各様の方式がとられている。本導入法のメリットは加熱温度をコントロールすることにより、溶媒を除いて目的元素をICPに導入できることで、理想的には80%以上の導入効率を達成できる。しかし、炉とICPとの接続の問題や、メモリー効果によって再現性や検量線の直線性が悪くなることがあり、溶液噴霧法に取って替わるには至っていない。DSI^{104), 107)-112)}はグラファイトなどの小容器を直接ICP中に挿入する方法で、ほぼ100%の試料導入効率が得られる。コンピューターコントロール方式のDSIが報告されており、有望なように思われる¹¹⁰⁾⁻¹¹²⁾。もし予熱気化によりマトリクスを除くことができるのであれば極めて優れた導入法となろう。注意せねばならないのは、ETVでもDSIでも試料導入が短時間で行われるから、得られるシグナルは非常にトランジェントだということである。ソフトウェアの整備も必要である。また、ETVやDSIを用いて試料導入を行った場合と、通常のネブライザを用い溶液試料を導入した場合とでイオンレンズ系のチューニングのずれが生じる⁹²⁾のも問題である。溶媒の有無によるプラズマ状態の変化が原因らしい。

プラズマの変化を防止する試みとして、一方で水をネブライザにより噴霧しながら、他の方法で発生させた目的元素のガスを混合させICPに導入する方法(merging introduction, MI)が行われている。Hirataら⁹²⁾はRe-Os年代測定法へのICP-MSの応用を念頭に置いて、

隕石中のOs同位体比を測定した。ここでは、水のミストとの混合槽 (merging chamber) 内に設置したマイクロETVによる加熱で、ガス状のOsO₄を発生させ、ミストとともにプラズマへ導入している。この場合イオンレンズ系の最適化は、通常通り標準溶液をネプライザを通して、装置に導入して行えばよい。なお、このMI法による試料導入効率は通常法の約10倍と考えられる。MI法はまたBiの水素化物発生法と一緒にICP-MSに応用されている¹¹³⁾。

2.6.2 イオン化効率

次にイオン化の効率f_iについて考えよう。さきに述べたように当初原子発光の励起源として考えられたICPであるが、その後良好なイオン源であることが判明して質量分析法と結びつける試みがなされたわけである。ICPにおける原子とイオンとの間の平衡は、熱平衡状態を仮定したSahaの式とよばれるもので近似される^{51), 52), 55), 58), 114), 115)}。この式よりプラズマ温度を代入することにより平衡定数Kを求めることができる。N_a, N_i, N_e をそれぞれプラズマ中の原子、イオン、電子の密度とすると、イオン化率α及び平衡定数Kは次のように表される。

$$\alpha = \frac{N_i}{N_a + N_i} \quad (6)$$

$$K = \frac{N_i \times N_e}{N_a} \quad (7)$$

従って(5)、(6)式より

$$\alpha = \frac{K}{N_e + K} \quad (8)$$

となって、温度Tが既知ならばKが求められるので、与えられたT、N_eよりαを計算することができる。図2-10に古田によって計算された例を示す¹¹⁴⁾。この他若干異なったT、N_eを用いて計算されたαのデータがHoukによる総説にまとめられている^{52), 55)}。

ここで注目しておきたいのは環境放射生態学的に重要である同位体(¹²⁹I)を持つIである。Iはハロゲンに属し電気陰性度が大なのでイオン化エネルギーも10.45eVと大きい。このようにイオン化エネルギーの大きい元素に対しては、Arより大きなイオン化エネルギーを持つHe、N₂ガスなどを加えた混合ガスプラズマ¹¹⁶⁾がイオン化効率を上げるのに有効かもしれない。HeをプラズマガスとするICP-MSも研究が進められている^{117), 118)}。この場合、ハロゲンなどの大きなイオン化エネルギーを持つ元素についてもイオン化効率が上

昇する。また、Arプラズマで問題となる質量数80域までのバックグラウンドイオンも多くを除去でき、有用であると思われる。一旦実用化されればその潜在力から考えて、Arプラズマより有望であろう。

次に、もう一度 f_i' について考えておこう。2価イオンや酸化物イオンは副次的に発生するもので、初期のICP-MS装置ではプラズマ条件をコントロールしてこれらの最適化をはかるのにかなりの注意がとられたようである。しかし、その後の装置の改良や最適条件の研究により、効率のみを考えたときには、問題とする必要はなくなった。

以上種々述べたように現在の性能の質量分析装置を用いたとしても、検出限界を表2-6に示したもの約100分の1に下げる事が期待できる。

2.6.3 サンプリング効率、イオン透過効率—装置的な改良は可能か

f_p や f_t を上げることは可能であろうか。装置の改良の余地は残されているとHoukも述べている⁸⁹⁾。特に後者、イオン透過効率の改善は可能だと思われる。具体例を挙げよう。横河の第三世代の装置ではイオンレンズ系の設計を大幅に変更し、四重極質量分析部では、フリンジフィールドにも充分配慮して、第二世代の装置に比べ、イオン透過効率が大きく改善したという¹¹⁹⁾。横河の装置はバックグラウンド低減を1つの目的としてビーム軸をイオンレンズ部でずらすという設計上の特徴を従来より有している。従って他メーカーの装置で用いられているフォトンストップが存在せず、イオンビームのロスが少ないため、高いトランスマッショ�이得られるのだと思われる。この装置を用いてYの $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を $1.7 \text{ ml}/\text{min}$ の速度で通常の同軸型ネブライザを用いて導入した場合、200Mcpsのシグナルが得られたという¹¹⁹⁾。これは f_t にして約10~100倍の改善である。また本装置でのバックグラウンドは1cps以下のレベルで従来機種(5~10cps程度)より大幅に改善されており、これも検出限界を下げるのに大きく役立った。

開発当初には半経験的にしか理解されなかったICP-MSにおけるガスダイナミクスについて多くの知見が蓄積されてきている。すなわち、サンプリングコーンを通じて導入されたプラズマガスが形成する超音速ジェット流、このジェット流とインターフェイス部残留ガスとの衝突によってもたらされる衝撃波(Barrel shock, Mach disk)、さらにジェット流のスキミング過程についての詳しい理論的検討や実験が行われてきている^{17), 81), 120) - 122)}。また、これら一連の過程におけるイオンビームの挙動についてのより詳しい研究、また、レンズ系での軌道のシミュレーション実験^{54), 81)}などによりさらに多くの知見が

もたらされよう。先に述べたマトリクス効果の理論的解明やより効率的なインターフェイスの設計も当然期待できる。

2.7 二重集束型ICP質量分析計

ICP-MSの1つの発展形態として、質量分析部を四重極型より二重収束型のいわゆるセクタ方式としたものがある。国内では国立環境研究所（NIES）の森田ら¹²³⁾が、英国ではVG Elemental社が開発を進めた⁹⁵⁾（図2-11）。VGの第1号機は農林水産省、農業環境技術研究所の水質動態研究室に設置されて稼動している^{17), 49)}。このタイプは当初、四重極型で分解できない、質量数80以下で顕著な分子イオン種によるスペクトル干渉を除くために構想された⁹⁵⁾。長いイオン経路と曲がった装置配置をもち、ICPよりの真空紫外光が検出器まで到達し得ず、バックグラウンドは検出器の暗電流のレベルとなった（0.1cps以下）。さらに長い経路をイオンを飛行させる為、サンプリングコーン部に高圧を印加し、プラズマポテンシャルを上げて約4～5keVのエネルギーをイオンが有するよう設計されている。したがって、イオンのトランスマッショングが良く、スリットを開放した、いわゆる低分解能モードにおいては、ftにしてやはり10倍以上の改善をみた。

こうした装置を用いれば、数 fg/mlの濃度レベルの元素を楽に検出することができる。試験的な測定で、⁹⁹Tc、²²⁶Ra、²³⁷Np、^{239, 240}Pu がこのレベルで検出できることが分かった^{13), 68), 124)}。ただし、²³²Thや²³⁸Uの場合、メモリー効果あるいは試薬、水等に起因してブランク値が他核種ほど下がらず、検出限界は1桁高いものとなった。本タイプは四重極型がMSとは言えAESに近くルーチン的で多目的なのに比べ、従来の質量分析計に近く、ある決まった精密な分析に向いた装置としての性格をもつ。もちろん、多元素同時分析に対応した装置であることは言うまでもない。

ここまで効率に重点を置いて話を進めてきたが、もちろん、バックグラウンドを下げる努力¹²⁵⁾も重要である。この両者が相伴うことで、今後数年以内にICP-MSは $10^4 \sim 10^5$ 原子を検出限界とする標準的分析法として、確固とした地位を占めるようになると推測される。もはや自明と言ってもよいが、半減期数百年よりの放射性核種を分析の対象として考えることができよう。

2.8 ICP-MSによる長半減期核種測定に固有の問題点

2.8.1 同位体比が極めて小さな場合

ICP-MSを環境中の長半減期核種の定量に応用した場合の1つの問題点は、その安定同位体との存在比であろう。これまで述べた例ではその元素自体が安定な同位体を持たないものがほとんどであった。しかし¹²⁹Iの場合、その安定同位体¹²⁷Iとの比が、グローバルフォールアウトレベルで $10^{-10} \sim 10^{-9}$ 程度である^{126), 127)}。従って $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ のIの溶液中の¹²⁹Iの濃度が $0.1 \sim 1 \text{pg}/\text{ml}$ ということになる。この濃度のIは大きなマトリクス効果を起こす。この場合いわば自己マトリクス効果とでも言うべきであろう。またIは前述のようにイオン化エネルギーが大であるのでプラズマ状態の変化が起こり得るであろう。ICP-MSのダイナミックレンジはかなり大きいのだが、それも $10^6 \sim 10^7$ であり、これだけ差のある大小のシグナルを計測するのは困難である。また、強いシグナルは電子増倍管では飽和するため、ファラデーカップを検出器としイオン電流を計測する必要がある。すなわち、一方では粒子検出を行いつつ一方でイオン電流を測らなくてはならず、装置的にも工夫が必要である。このような例はCsでも考えることができる。長半減期の¹³⁵Csと安定な¹³³Csの比はかなり小さいことが予想される。この点では極めて小さな同位体比でも測り得るAMS^{28) - 31)}には適わないのが実態である。

その解決の1つは、二重収束型の質量分析計で複数の検出器を並列に配置することである¹²⁸⁾。こうした比が局所的汚染等で上昇している試料では四重極型の装置も用いられるだろうが、やはり検出器はファラデーカップとチャンネルトロンとをスイッチしなければならないであろう。あるいは質量毎に掃引速度を変えるなどして、安定体の質量域での測定時間を短くするようなことを考えても良いかもしれない。もちろん、装置の側でソフト、ハード両面の整備が要求される。

分析装置の性能を表わすものとして、分解能の他にアバンダンス感度と呼ばれる数値が用いられる。四重極型では、質量ピークの形状は、ガウス分布に近く、裾を引いている。この裾野が隣接する質量域に及ぼす影響の度合をアバンダンス感度と呼ぶ。大きさHの主ピークMを考えたとき、M±1における計数値を各々 H_{M-1}, H_{M+1} とすると、 $H_{M\pm 1}/H$ で表わす。一般に低質量側の方が裾を引きやすく、例えばVG Elemental社の装置では、質量数23±1amuにおいて、低質量側 5×10^{-7} 、高質量側 1×10^{-7} と称している¹²⁹⁾。従って、 10^6 ないしは 10^7 より大きな同位体比で、長半減期同位体と安定体が隣接した場合、測定は不可能であろう。

アバンダンス感度の概念そのものは四重極型のみならず、二重収束セクタ型の分析装置についても当てはまる。アバンダンス感度の向上は真密度の問題や複数の要因により決ま

るもので、今後の技術的課題の1つである¹²⁸⁾。

2.8.2 同位体比測定精度

ICP-MSでの他の問題点は、同位体比測定の精度がどうしてもTIMSに比べ劣るということである^{55), 130) - 136)}。地球化学分野において同位体比は、年代測定学において重要であると同時に、その元素の由来やその元素を含む物質の由来、あるいは成因を示す証拠の1つとしてよく用いられる。同様なことが環境放射能においても研究されており、例えば、放出源の特定に用いられる。ICP-MSもこの目的に使うことができるが^{41), 8)}、現在の四重極型や二重収束型の装置では、高速の掃引によって測定を行っているため、掃引速度より速い変動の影響を除くことができない。例えば、プラズマの変動（プラズマは常に一定の形をしている訳ではなく、一定の周期で振動している）¹³⁷⁾、試料溶液導入に用いられるペリスタルティクポンプの脈動、第一段排気でのロータリーポンプの脈動などを挙げることができる。こうしたICP-MSにおける装置変動の問題は、ノイズ・パワースペクトルの測定により調べられてきているが^{138), 139)}、簡単には解決されそうもない。このような原因でICP-MSにおける同位体比の測定精度はせいぜい良くて0.3%である⁵⁵⁾。四重極型では数十pg/mlの濃度レベルまでは1-2%の同位体比測定濃度は維持できるので、ID分析に対する充実は充分である¹⁴⁾。しかしながら微妙な同位体比の違いについて議論する場合には、TIMSに全く太刀打ちできない。この解決には、二重収束型分析計の検出部に通常のTIMSの装置のように複数の検出器を設ければよい¹²⁸⁾。各同位体は文字通り同時に計数されるので、装置的な変動は補償でき、TIMSと比肩できる精度が達成できる可能性がある。

2.8.3 イオン源としてのICPの可能性

測定対象核種に同重体が存在する場合、対象核種が微量であればあるほど化学分離を併用するとしても問題が残る。より大きな分解能が得られれば、ICPというイオン源の利点をもっと生かせるかもしれない。現在の二重型で得られるものより、さらに大きな分解能を得るにはプラズマポテンシャルによる加速だけでなく、加速部を設けてより大きな軌道でイオンを振ってやることが考えられる。例えば、AMSの大きなメリットは大きな加速を得られることであるから、こうした既存の技術とICPとをさらに結びつけることを考えてよいと思う。ただし、AMSでは通常負イオン源が用いられている。実際、1価の正イオンを加速するのは非常に困難なことらしいが、AMSのイオン源への熱電離等の応用を目指

し、幾つかの試みがなされているようである³¹⁾。現在の二重収束型では分解できない同重体を分解することも不可能ではない。ICPへの試料導入法は非常に多様かつ汎用性があつて、応用範囲が広い訳であるから、このような装置の発展により、単に環境放射能の測定にとどまらず、宇宙－地球化学への寄与も相当なものになると予想できる。

2.9 1990 年以降のICP-MSの進展

この節では1990年以来の技術的進展についてICP-MSを各部分に分けて簡単に述べる。

2.9.1 試料導入部

2.6.1項において詳しく論じたように、試料導入効率が低いのはICPの1つの泣き所である。改善ができれば、ただちに感度の向上につながる。この試料導入についても前進があった。

Ames研究所のHoukは直接導入ネブライザ(DIN)と称する試料導入法のICP-MSへの適用を図った⁸⁰⁾。これは、同軸型のキャピラリを、三重構造のトーチの中央管内、ICPの根元に置き試料をプラズマ中に直接噴霧する方法である。このDINは、当初高速液クロロイオンクロマト(HPLC)とICP-AESとを結ぶために考案されたもので¹⁴⁰⁾、デッドボリュームが小さい、ほぼ全量がICPに導入できる、メモリーが少ないといった利点があり、非常に有望な試料導入法である。本導入法を用いた場合、短時間内での繰り返し精度(RSD)が通常のネブライザを用いた場合よりも改善されるということである。その構造とシステムを図2-12に示す¹⁴¹⁾。すでに米国CETAC社より市販されており、すぐにでも利用可能である。シグナルがトランジエントになると思われがちだが、案に反して信号の持続時間は長い。図2-13は100ppbのHg溶液50 μlを注入した場合で、信号は30秒以上継続している。この方法はμlレベルに濃縮した長半減期核種の分析に適している。ETVよりも本法は確実な試料導入法として普及する可能性もある。

Fisonsグループの一員となったARL社より、ミストラルと称する試料導入システムが販売されている¹⁴²⁾。詳細なことは不明であるが、このシステムではスプレーチャンバに特徴がある。これまで、噴霧されたエーロゾルを冷却と加熱により乾燥して、効率よくICPへ導入することが行われてきた。USNではこうしたシステムが組み合わされている。ミストラルではこのエーロゾルの乾燥をヒータによる熱伝導ではなく、光によって行う仕組みになっている。特定波長の光を半鏡面により集光し、その焦点にネブライザが置かれてい

る。水分は光を吸収して蒸発し、さらに冷却管で捕捉され除去される。同軸型のネブライザが使用できるため、USNよりも試料溶液の消費量が小さく、振動板交換の手間も不要である。ミストラルによるエーロゾルのICPへの到達量は10倍程度増加するので、感度はその分上昇する。すでに製品化されているので、このシステムも手近なものとして利用できる。

2.9.2 プラズマイオン源

Arプラズマ以外のプラズマイオン源の開発が進められている。2.6.2項すでにこの可能性について指摘した。この間に重要な貢献がわが国において成し遂げられたことを強調しておきたい。

1つは、ドーナツ状の大きなプラズマがマイクロ波誘導プラズマ(MIP)として得られるようになったことである¹⁷⁾。Okamotoキャビティと呼ばれるこのシステムでは、図2-14に示されるようにM型の電界強度の分布が得られ、さらに1kW以上の大電力を供給できる構造となっているのでN₂, O₂, また空気によっても安定なプラズマを得ることができる。従来のBeenakkerキャビティではごく小さな収縮したフィラメント状のプラズマと比べ、光源としてもイオン源としても優れたものである。N₂ガスを用いた場合、Ar⁺, Arダイマーやアルゴン化イオンなどが生成しないため、K, Ca, Cr, Fe, Seなどに重畠するバックグラウンドイオンが大幅に低減する(図2-15)。従って、上記元素についての検出限界は通常のAr-ICP-MSよりも低下することとなった。すでにこのOkamotoキャビティを用いた質量分析計が日立製作所より市販されている。中質量域の核種の分析を考える場合、MIP-MSは無視できない存在であろう。今後どのようにAr-ICPと競合するか関心がもたれる。

HeガスをサポートィングガスにしたMIPはBeenakkerキャビティでは可能であるが、ドーナツ状プラズマを大気圧下で生成することは技術的にまだできない。これにかわってICPで進歩があった。東工大の沖野らはプラズマガスの旋回気流を強化した新しいトーチを用いて(図2-16)、ドーナツ状のHeプラズマを安定に点灯させることに成功した^{14,3)}。続報^{14,4)}によると、発光形状はドーナツ状となるが、励起温度、回転温度、電子密度などのプラズマパラメータがアルゴンとは異なりドーナツ状にはならなかった。また、溶液導入の影響をこのプラズマが受けていることも明らかになった。したがって、実際の分析に応用できるには、さらに高温化と高密度化が必要とされている。Heの励起エネルギーは19.8 eV、イオン化エネルギーは24.9eVで、Arプラズマでのイオン化効率の悪い元素についても

良好な結果が得られるはずである。2.6.2項でも述べたがHe-ICPはヨウ素の分析に適切であろう。改良の余地はまだあろうが、N₂-MIPとならび将来のイオン源として見逃すことはできない。

2.9.3 質量分析計

2.8節で指摘した問題点は分析計において質量掃引が行われ、イオンが同時に測定されないことにあった。この点を克服するため、幾つかの試みが行われた。

2.9.3.(1) 飛行時間型(TOF)質量分析計

試みの1つはTOF質量分析計とICPとの組み合わせである。TOF分析計と連続イオン源の組み合わせは常識的には図2-17のような構成を与えるが、決して効率がよいシステムでないことは明かである。Myers and Hiftjeは、発想を転換してTOFのドリフト管とイオンビームが直交する配置とした(図2-18)。コロンブスの卵だが、イオンビームの速度は実はそれほど速いものではなく(3 km/sec)、1インチの長さのエクストラクションチューブをビームが満たすのにおよそ10 μsecという時間を要する。そこでビームをこのチューブにため込んだ上で、引き出し電極に高圧を印加し、その印加をトリガとすればTOF分析が可能になる。1 mの飛行管を用い2.7kVの加速電圧を印加した場合、²³⁸Uの飛行時間は25 μsecであるという。したがって、エクストラクションチューブに導入されたビームのおよそ半分を分析に利用できるという計算になる。ICP-TOFMS装置のダイアグラムを図2-19に示す。この装置で得られたPb 1 ppm溶液の質量スペクトルを図2-20に示す。duty cycleが問題で感度がどこまで上昇するかとも思われるが、非常に明瞭なスペクトルが得られていることからも明かなように、近い将来実用化されると考えてよい。

2.9.3.(2) 二重収束型分析計

複数の検出器を備えた二重収束型の質量分析計はその登場が早くから期待されていた。英国FI Elemental社(VGグループはFisonsグループに吸収された。)が開発した装置は旧VG社のセクター型のモデル54をもとにしたもので5個のファラデー検出器を備えている。この装置による鉛の同位体比測定精度はTIMSにせまるものであることが確認されている。このタイプの出現により新たな可能性がICP-MSに生まれたことは間違いない。しかし、残念なことに、価格が通常の二重収束型よりもさらに高く、装置の普及には時間が必要である。

る。

ファラデーカップ以外の検出器を使用した方法も考えられるはずである。AESではフォトダイオードアレーがマルチチャネルディテクタとしてよくもちいられてきた。しかし、質量分析の検出器としてフォトダイオードを利用する発想はこれまでなかった。発光においては何千以上もの発光線があり、これらを分光する必要があるが、質量分析ではわずか250amuにすべての元素が含まれてしまう。個々の検出部（ピクセル）の数が512ないしは1024であったとしても、250amuに対応するには充分かも知れない¹⁶⁾。この考え方のもとにHiftjeらは図2-21にあるような装置の開発を進めている¹⁴⁵⁾。この装置の特徴は従来の二重収束型よりも著しくディメンジョンが小さいということである。図2-21中の数値よりこのことがわかる。従来の二重収束型の製造もFisonsグループ以外のメーカが新規参入した。わが国では日本電子が¹⁴⁶⁾、外国ではフィニガンマット社が製造販売を開始した¹⁴⁷⁾。日本電子の装置は図2-22にあるような静電アナライザと磁場セクタとの配置が逆になった特徴的な質量分析系（QQHQCと略称）をもち、このためにFI Elemental社の装置よりも直線的な配置でコンパクトになっている。この分析系は有機質量分析で長年使用してきたものらしく、感度、分解能（公称12000）には信頼性があるという。一方、フィニガンマット社の装置はイオンの加速に必要な高電圧の印加方法と質量掃引法に特徴がある。プラズマに数kVの電圧を印加しフローティングさせた場合、他の器械部分との絶縁維持、放電の防止などに技術的に配慮しなければならない。これに対し、分析計内部で加速電圧を印加した場合、装置の操作上も安全上も安心できる（図2-23）。質量分析に用いられる磁場掃引は電場と違い、比較的ゆっくりとしている。そのため図2-24のように、不感時間がありイオンビームはロスされる。これを解消するためにフィニガンマット社では、同調掃引方式（synchro scan）を採用した（図2-25）。この方式では、磁場掃引に同調させて加速電圧を変化させ、同一の質量位置で信号検出を行う。従って、不感時間を小さくでき、中心質量で信号を検出できるので、高分解能モードにおいても感度の上昇が期待できる（図2-26）。

2.10 結語

このように、他の分野で達成してきた技術、とくにさまざまなタイプの質量分析計とICPなどとの組み合わせも進み、ICP-MSを含むプラズマイオン源質量分析はますます発展している。これらの方法を駆使した長半減期核種の定量法もさらに発展すると確信できる。

参考文献

- 1) Halverson, J. E. : Nucl. instr. Phys. Res., 223, 349-355 (1984)
- 2) Kim, C. K., Otsuji, M., Takaku, Y., Kawamura, H., Shiraishi, K., Igarashi, Y., Igarashi, S. and Ikeda, N. : Radioisotopes, 38, 151-152 (1989)
- 3) Kim, C. K., Takaku, Y., Yamamoto, M., Kawamura, H., Shiraishi, K., Igarashi, Y., Igarashi, S., Takayama, H. and Ikeda, N. : Radioisotopes, 38, 153-154 (1989)
- 4) Kim, C. K., Oura, Y., Takaku, Y., Nitta, Igarashi, Y. and Ikeda, N. : J. Radioanal Nucl. Chem. Lett., 136, 353-362 (1989)
- 5) Kim, C. K., Takaku, Y., Yamamoto, M., Kawamura, H., Shiraishi, K., Igarashi, Y., Igarashi, S., Takayama, H. and Ikeda, N. : J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 132, 131-137 (1989)
- 6) Igarashi, Y., Kawamura, H., Shiraishi, K. and Takaku, Y. : J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 571-576 (1989)
- 7) Shiraishi, K., McInroy, J. F. and Igarashi, Y. : J. Nutr. Vitaminol., 36, 81-86 (1990)
- 8) Kawamura, H., Igarashi, Y. and Shiraishi, K. : J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 138, 103-109 (1990)
- 9) Igarashi, Y., Kim, C. K., Takaku, Y., Shiraishi, K., Yamamoto, M. and Ikeda, N. : Anal. Sci., 6, 157-164 (1990)
- 10) 五十嵐康人, 白石久二雄, 高久雄一 : Radioisotopes, 40, 42-52 (1991)
- 11) Igarashi, Y., Ishikawa, Y., Shiraishi, K., Takaku, Y., and Masuda, K. : Radioisotopes, 40, 197-199 (1991)
- 12) Igarashi, Y., Ishikawa, Y., Takaku, Y., Masuda, K., Shiraishi, K. and Seki, R. : Radioisotopes, 40, 226-233 (1991)
- 13) C.-K. Kim, R. Seki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi and M. Yamamoto: J. Anal. Atom. Spectrom., 6, 205-209 (1991)
- 14) Y. Igarashi, K. Shiraishi, Y. Takaku, K. Masuda, R. Seki and M. Yamamoto: Anal. Sci., 8, 475-479 (1992)
- 15) 五十嵐康人 : ぶんせき, 1993, 174-180 (1993)
- 16) Hiftje, G. M. and Norman, L. A. : Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 118/119,

- 17) 河口広司、中原武利編「プラズマイオン源質量分析」学会出版センター、東京 (1994)
- 18) Koppenaal, D. W. : Anal. Chem., 60, 113R-131R (1988)
- 19) Koppenaal, D. W. : Anal. Chem., 62, 303R-324R (1990)
- 20) Koppenaal, D. W. : Anal. Chem., 64, 320R (1992)
- 21) Heumann, K. G. : Chap. 7 Isotopes Dilution Mass Spectrometry, pp. 301-376 in Eds. Adams, F., Gijbels, R. and Van Grieken, R. "Inorganic Mass Spectrometry" (Chemical Analysis Vol. 95), John Wiley & Sons, New York (1988)
- 22) VG Elemental セクター-54 表面電離型質量分析装置カタログ 仕様書
- 23) Fassett, J. D. and Kelly, W. R. : Anal. Chem., 56, 550-556 (1984)
- 24) Rokop, D. J., Schroeder, N. C. and Wolfsberg, K. : Anal. Chem., 62, 1271-1274 (1990)
- 25) Fassett, J. D. and Paulsen, P. J. : Anal. Chem., 61, 643A-649A (1989)
- 26) Kastenmayer, P. : Fresenius Z. Anal. Chem., 331, 205-208 (1988)
- 27) Hilpert, K. and Waidmann, E. : Fresenius Z. Anal. Chem. 111-113 (1988)
- 28) Elmore, D. and Phillips, M. : Science, 236, 543-550 (1987)
- 29) Wolfli, W. : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B29, 1-13 (1987)
- 30) 中原弘道、今村峯雄: Isotope News, 6月号, 2-7 (1988)
- 31) Kutschera, W. : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A268, 552-560 (1988)
- 32) Allen, K. W. : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B35, 273-283 (1988)
- 33) Fassett, J. D. and Travis, J. C. : Spectrochim. Acta, 43B, 1408-1422 (1988)
- 34) Smith, D. H., Young, J. P., Shaw, R. W. : Mass Spectrom. Rev. 18, 345-378 (1989)
- 35) Winefordner, J. D., Smith, B. W. and Omnetto, N. : Spectrochim. Acta, 44B, 1397-1403 (1989)
- 36) Trautmann, N., Herrmann, G., Mihleck, C., Peuser, P., Rimke, H., Sattelberger, P., Ames, F., Kluge, H.-J., Otten, E.-W., Rehkran, D. and Ruster, W. : Isotopen-praxis, 24, 217-219 (1988)
- 37) Ruster, W., Ames, F., Mang, M., Mihleck, C., Rehkran, D., Rimke, H.,

- Sattelberger, P., Herrmann, G., Kluge, H.-J., Otten, E.-W. and Trautmann, N.: Fresenius Z. Anal. Chem., 331, 182-185 (1988)
- 38) Thonnard, N., Willis, R. D., Wright, M. C., Davis, W. A. and Lehmann, B. E.: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B29, 398-406 (1987)
- 39) Kramer, S. D., Hurst, G. S., Chen, C. H., Payne, M. G., Allman, S. L., Phillips, R. C., Lehmann, B. E., Oeschger, H., Loosli, H. H. et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B17, 395-401 (1986)
- 40) Longerich, H. P.: Atom. Spectrosc., 10, 112-115 (1989)
- 41) Gray, A. L.: Spectrochim. Acta, 40B, 1525-1537 (1985)
- 42) Gray, A. L.: J. Anal. Atom. Spectrom., 1, 403-405 (1986)
- 43) Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. and Taylor, C. E.: Anal. Chem., 52, 2283-2289 (1980)
- 44) 河口広司、田中智一、中村哲成、水池敦: 分析化学、36, 271-275 (1987)
- 45) VG Elemental, Operation Manual.
- 46) 山崎慎一: ぶんせき, 1994, 290-295 (1994)
- 47) 斎藤努: ぶんせき, 1991, 629-634 (1991)
- 48) 山崎慎一: ぶんせき, 1990, 826-827 (1990)
- 49) 山崎慎一: ぶんせき, 1991, 190-195 (1991)
- 50) 高橋 純一: ぶんせき、1990、136-145 (1990)
- 51) Douglas, D. J. and Houk, R. S.: Prog. Anal. Atom. Spectrosc., 8, 1-18 (1985)
- 52) Houk, R. S.: Anal. Chem., 58, 97A-105A (1986)
- 53) Selby, M. and Hieftje, M.: Int. Lab., Jan/Feb 14-21 (1988)
- 54) Kawaguchi, H.: Anal. Sci., 4, 339-345 (1988)
- 55) Houk, R. S. and Thompson, J. J.: Mass Spectrom. Rev., 7, 425-461 (1988)
- 56) Douglas, D. J.: Can. J. Spectrosc., 34, 38-49 (1989)
- 57) Hieftje, G. M. and Vickers, G. H.: Anal. Chim. Acta, 216, 1-24 (1989)
- 58) 原口紘 : 「プラズマ発光分析の基礎」 pp. 8-41,
原口紘 、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀著 : 「ICP発光分析法」、共立出版、東京 (1988)

- 59) Boumans, P.W.J.M. : Chap. 3 Inductively Coupled Plasma, pp.69-99, in Ed. Boumans, P.W.J.M." Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part 1 Methodology, Instrumentation, and Performance. " (Chemical Analysis Vol. 90), John Wiley & Sons New York (1987)
- 60) 五十嵐、未発表データ
- 61) K. Shiraishi, Y. Takaku, K. Yoshimizu, Y. Igarashi, K. Masuda, J.F. McInroy and G. Tanaka: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 6, 335-38 (1991)
- 62) Broun, R.M., Long, S.E. and Pickford, C.J.: *Sci. Total Environ.*, 70, 265-274 (1988)
- 63) S. Morita, C.K. Kim, Y. Takaku, R. Seki and N. Ikeda: *Appl. Radiat. Isot.* (Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A), 42, 531-534 (1991)
- 64) K. Tagami and S. Uchida: *Radiochim. Acta*, 63, 69-72 (1993)
- 65) M.R. Smith, E.J. Wyse and D.W. Koppenaal: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 160, 341-354 (1992)
- 66) R.J. Cox, C.J. Pickford and M. Thompson: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 7, 635-640 (1992)
- 67) T.J. Shaw and R. Francois: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2075-2078 (1991)
- 68) C.K. Kim, S. Morita, R. Seki, Y. Takaku, N. Ikeda and D.J. Assinder: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 156, 201-213 (1992)
- 69) D.J. Assinder, M. Yamamoto, C.K. Kim, R. Seki, Y. Takaku, Y. Yamauchi, K. Komura, K. Ueno and G.S. Bourne: *J. Environ. Radioactivity*, 14, 135-145 (1991)
- 70) Vaughan, M.A. and Horlick, G.: *Appl. Spectrosc.*, 40, 434-445 (1986)
- 71) Tan, S.H. and Horlick, G.: *Appl. Spectrosc.*, 40, 445-460 (1986)
- 72) Douglas, D.J. and Kerr, L.A.: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 3, 749-752 (1988)
- 73) Jiang, S.-J. and Houk, R.S.: *Anal. Chem.*, 58, 1739-1743 (1986)
- 74) Arrowsmith, P.: *Anal. Chem.*, 59, 1437-1444 (1987)
- 75) Olivares, J.A. and Houk, R.S.: *Anal. Chem.*, 58, 20-25 (1986)
- 76) Beauchemin, D., McLaren, J.W. and Berman, S.S.: *Spectrochim. Acta*, 42B, 467-490 (1987)
- 77) Gregoire, D.C.: *Spectrochim. Acta*, 42B, 895-907 (1987)

- 78) Gregoire, D.C. : Appl. Spectrosc., 41, 897-903 (1987)
- 79) Tan, S.H. and Horlick, G. : J. Anal. Atom. Spectrom., 2, 745-763 (1987)
- 80) Kawaguchi, H., Tanaka, T., Nakamura, T., Morishita, M. and Mizuike, A. : Anal. Sci., 3, 305-308 (1987)
- 81) Gillson, G.R., Douglas, D.J., Fulford, J.E., Halligan, K.W. and Tanner, S.D. : Anal. Chem., 60, 1472-1474 (1988)
- 82) Vandecasteele, C., Nagels, M., Vanhoee, H. and Pams, R. : Anal. Chim. Acta, 211, 91-98 (1988)
- 83) Crain, J.S., Houk, R.S. and Smith, F. : Spectrochim. Acta, 43B, 1355-1364 (1988)
- 84) Kim, Y.-S., Kawaguchi, H., Tanaka, T. and Mizuike, A. : Spectrochim. Acta, 45B, 333-339 (1990)
- 85) Vaughan, M.-A., Horlick, G. and Tan, H. : J. Anal. Atom. Spectrom., 2, 765-772 (1987)
- 86) Long, S.E. and Brown, R.M. : Analyst, 111, 901-906 (1986)
- 87) Douglas, D.J. and French, J.B. : Spectrochim. Acta, 41B, 197-204 (1986)
- 88) Hutton, R.C. and Eaton, A.N. : J. Anal. Atom. Spectrom., 2, 595-598 (1987)
- 89) Houk, R.S. : Elemental and Isotopic Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry pp.9-18 横河アナリティカルセミナー「分析の明日を考える」第2部超微量元素分析におけるICP-MSの進歩 講演要旨集、横河電機 (1990)
- 90) Beauchemin, D. : J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 553-555 (1989)
- 91) Olivares, J.A. and Houk, R.S. : Anal. Chem., 57, 2674-2679 (1985)
- 92) Hirata, T., Akagi, T., Shimizu, H. and Masuda, A. : Anal. Chem., 61, 2263-2266 (1989)
- 93) Fulford, J.E. and Douglas, D.J. : Appl. Spectrosc., 40, 971-974 (1986)
- 94) Thompson, J.J. and Houk, R.S. : Appl. Spectrosc., 41, 801-806 (1987)
- 95) Bradshaw, N., Hall, E.F.H. and Sanderson, N.E. : J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 801-803 (1989)
- 96) 山崎慎一、津村昭人：農林水産省、農業環境技術研究所、私信 (1990)
- 97) 阪上正信：“宇宙地球化学”新実験化学講座10 日本化学会編, p. 404-424

(1976), (丸善)

- 98) Gray, A. L. : Spectrochim. Acta, 41B, 151-167 (1986)
- 99) Broekaert, J. A. C. and Boumans, P. W. J. M. : Chap. 6 Sample Introduction Techniques in ICP-AES, pp. 296-357, in Ed. Boumans, P. W. J. M., " Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part 1 Methodology, Instrumentation, and performance " (Chemical Analysis Vol. 90), John Wiley & Sons, New York (1987)
- 100) Jin, Q., Zhu, C., Brushwyler, K. and Hieftje, G. M. : Appl. Spectrosc., 44, 183-186 (1990)
- 101) Park, C. J. and Hall, G. E. M. : J. Anal. Atom. Spectrom., 2, 473-480 (1987)
- 102) Gergoire, D. C. : J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 309-314 (1988)
- 103) Park, C. J. and Hall, G. E. M. : J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 355-361 (1988)
- 104) Hall, G. E. M., Peichat, J.-C., Boomer, D. W. and Powell, M. : J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 791-797 (1988)
- 105) 松永秀樹、平手直之、錦田晃一：分析化学、38, T21-T25 (1989)
- 106) Tsukahara, R. and Kubota, M. : Spectrochim. Acta, 45B, 779-787 (1990)
- 107) Boomer, D. W., Powell, M., Sing, R. L. A. and Salin, E. D. : Anal. chem., 58, 975-976 (1986)
- 108) Pettit, W. E. and Horlick, G. : Spectrochim. Acta, 41B, 699-712 (1986)
- 109) Umemoto, M. and Kubota, M. : Spectrochim. Acta, 44B, 713-723 (1989)
- 110) Karanassios, V. and Horlick, G. : Spectrochim. Acta, 45B, 85-104 (1990)
- 111) Karanassios, V., Horlick, G. and Abdullah, M. : Spectrochim. Acta, 45B, 105-118 (1990)
- 112) Karanassios, V., Abdullah, M. and Horlick, G. : Spectrochim. Acta, 45B, 119-129 (1990)
- 113) Akagi, T., Hirata, T. and Masuda, A. : Anal. Sci., 6, 397-400 (1990)
- 114) 古田直紀：「分析条件の最適化」pp. 43-73, 原口絢、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀著 「ICP発光分析法」、共立出版、東京 (1988)
- 115) Wilson, D. A., Vickers, G. H. and Hieftje, G. H. : Appl. Spectrosc., 41, 875-880 (1987)

- 116) Montaser, A. and Van Hoven, R. L. : CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 18, 45-103 (1987)
- 117) Moutaser, A., Chan, S.-K. and Koppenaal, D.W. : Anal. Chem., 59, 1240-1242 (1987)
- 118) Koppenaal, D.W. and Quinton, L.F. : J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 667-672 (1988)
- 119) 阪田健一: ICP-MS装置の高性能化 pp.21-26, 横河アナリティカルセミナー「分析の明日を考える」第2部超微量元素分析におけるICP-MSの進歩 講演要旨集、横河電機 (1990)
- 120) Douglas, D.J. and French, J.B. : J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 743-747 (1988)
- 121) Lim, H.B., Houk, R.S., Edelson, M.C. and Carney, K.P. : J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 365-370 (1989)
- 122) Gray, A.L. : J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 371-373 (1989)
- 123) Morita, M., Ito, H., Uehiro, T. and Otsuka, K. : Anal. Sci., 5, 609-610 (1989)
- 124) Kim, C.K., Dissertation for Dr. of Science. to the University of Tsukuba, (1990)
- 125) Kawaguchi, H., Tanaka, T. and Mizuike, A. : Spectrochim. Acta, 43B, 955-962 (1988)
- 126) Seki, R., Kimura, E., Takahashi, T. and Ikeda, N. : J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 138, 17-31 (1990)
- 127) Muramatsu, Y., Ohmomo, Y. and Sumiya, M. : J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 123, 181-189 (1988)
- 128) 島村 匠、私信、(株)丸文 (1990)
- 129) VG Elemental PlasmaQuad PQ2 ICP 質量分析装置カタログ 仕様書
- 130) Serfass, R.E., Thompson, J.J. and Houk, R.S. : Anal. Chim. Acta, 188, 73-84 (1986)
- 131) Ting, B.T.G. and Janghorbani, M. : Spectrochim. Acta, 42B, 21-27 (1987)
- 132) Longerich H.P., Fryer, B.J. and Strong, D.F. : Spectrochim. Acta, 42B, 39-48 (1987)
- 133) Russ, G.P. III and Bazan, J.M. : Spectrochim. Acta, 42B, 49-62 (1987)

- 134) Ting, B.T.G. and Janghorbani, M.: J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 325-336 (1988)
- 135) Dickin, A.P., McNutt, R.H. and McAndrew, J.I.: J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 337-342 (1988)
- 136) Campbell, M.J. and Delves, H.T.: J. Anal. atom/ Spectrom., 4, 235-236 (1989)
- 137) Winge, R.K., Eckels, D.E., DeKalb, E.L. and Fassel, V.A.: J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 849-855 (1988)
- 138) Crain, J.S., Houk, R.S. and Eckels, D.E.: Anal. Chem., 61, 606-612 (1989)
- 139) Furuta, N., Monning, C.A., Yang, P. and Hieftje, G.M.: Spectrochim. Acta, 44B, 649-656 (1989)
- 140) Lawrence, K.E., Rice, G.W. and Fassel, V.A.: Anal. Chem., 56, 289-292 (1984)
- 141) Microneb 2000 Direct Injection Nebulizer System カタログ、CETAC Technologies Inc., Nebraska, USA (1994)
- 142) A.R. Eastgate, R.C. Fry and G.H. Gower: J. Anal. Atom. Spectrom., 8, 305-308 (1993)
- 143) 沖野晃俊, 石塚博明, 野村雄二, 嶋田隆一: 分析化学, 43, 377-382 (1994)
- 144) 沖野晃俊, 石塚博明, 平山一成, 野村雄二, 嶋田隆一: 分析化学, 43, 685-689 (1994)
- 145) G.M. Hietje: ICP-MS の現状と将来 pp. 3-30, HP4500発表記念 ICP-MS技術セミナー—環境分析におけるICP-MSの動向— 講演要旨集、横河アナリティカルシステムズ (1994)
- 146) JMS-PLASMAX2 高分解能ICP-MS カタログ、日本電子株式会社 (1994)
- 147) Finnigan MAT Elemental Mass Spectrometry Technical and Application Note 1, High Resolution ICP-MS A New Concept for Elemental Mass Spectrometry (presentation at the 2nd Regensburg Symposium of "Massenspektrometrisch Verfahren der Elementspurenanalyse", Univ. Regensburg, Oct., 1993), Finnigan MAT, California, USA(1994)

表2-1 ICP-MSと α 線スペクトロメトリーによる長半減期核種の測定の比較Table A comparison of ICP-MS and α -spectrometry

Sample	NIST SRM 4351 Human Lung*	
	ICP-MS	α -spectrometry
Sample wt.	0.18 g dry	10 g dry
treatment	25 ml soln. 400 ppm-matrix (ash)	chemical separation
measurement	about 1 m	400,000 s (about 5 d)
Net signal	actually obtained (blank subtracted)	calculated (yield: 80%, geometry: 20%)
Th-232	3094 counts	134 counts
U-238	722 counts	64 counts

* Certified concentrations; Th-232: 52 ng/g dry, U-238: 8.1 ng/g dry

表2-2 各種方法による ^{99}Tc の検出限界

分析方法	検出限界
低バックグラウンド2πガスフロー計測法	1.5~5.0 mBq
中性子放射化分析法 (n, γ)	2.9~5.4 Bq
(n, n')	0.3~0.6 Bq
液体シンチレーション法	25 ~ 30 mBq
誘導結合プラズマ質量分析法	1.1~1.40 mBq

表2-3 ICP-MSと液体シンチレーション法による得られた表層土と堆積物中の ^{99}Tc 濃度

試料	濃度 (Bq/kg 乾土)	
	ICP-MS	液体シンチレーション
福井県奥越牧場表層土 1 (0 ~ 5 cm)	0.33±0.03	0.31±0.06
2	0.34±0.03	
アイリッシュ海沿岸堆積物 (ラベングラス)	70.2±5.2	68.1±1.7

表2-4 ICP-MSとHR-ICP-MSによる $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比測定の比較 $(^{239}, ^{240}\text{Pu} \text{濃度}: 20.8 \text{ pg/ml} = 72.5 \text{ mBq/ml})$

測定パラメーター	ICP-MS	HR-ICP-MS (USN ^{*1} なし)	HR-ICP-MS (USNあり)
質量範囲	238~245	238.8~240.4	
MCA チャンネル	512	50	
ピークサーチに用いたチャンネル	—	24	
測定時間/チャンネル	80 ms	640 ms	
掃引回数	3200	5	
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比 ^{*2}	0.256	0.252	0.243
正確さ	6.2%	4.6%	0.8%
精度 ^{*3}	25.4%	7.8%	2.0%

*1 超音波ネブライザー, *2 热電離型質量分析による保証値 0.241, *3 ICP-MS については 3 回測定の相対標準偏差, HR-ICP-MS については相対ボアッソン標準偏差を示す。

表2-5 1%HNO₃を測定した場合の分子イオンによる妨害Table Molecular ion interferences from 1% HNO₃ solution

m/z	Probable ion	Equivalent conc. (ng ml ⁻¹)	Ion affected
28	$^{14}\text{N}_2^+$	31	$^{28}\text{Si}^+$
29	$^{14}\text{N}_2^1\text{H}^+$	6	$^{29}\text{Si}^+$
30	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	23	$^{38}\text{Si}^+$
31	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	0.7	$^{31}\text{P}^+$
32	$^{16}\text{O}_2^+$	1492	$^{32}\text{S}^+$
33	$^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	45	$^{33}\text{S}^+$
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	8	$^{34}\text{S}^+$
35	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	2	$^{35}\text{Cl}^+$
36	$^{36}\text{Ar}^+$	365	$^{36}\text{S}^+$
37	$^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$	315	$^{37}\text{Cl}^+$
38	$^{38}\text{Ar}^+$	81	—
39	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	76	$^{39}\text{K}^+$
40	$^{40}\text{Ar}^+$	107×10^3	$^{40}\text{Ca}^+$
41	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	105×10^3	$^{41}\text{K}^+$
42	$^{40}\text{Ar}^2\text{H}^+$	21	$^{42}\text{Ca}^+$
52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2	$^{52}\text{Cr}^+$
54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	5	$^{54}\text{Fe}^+$
56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	66	$^{56}\text{Fe}^+$
58	$^{58}\text{Ni}^+$	2	$^{58}\text{Ni}^+$
76	$^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	4	$^{76}\text{Se}^+$
78	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	1	$^{78}\text{Se}^+$
79	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	0.7	$^{79}\text{Br}^+$
80	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	532	$^{80}\text{Se}^+$
81	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	1	$^{81}\text{Br}^+$

* Equivalent concentration calculated in relation to response to 1 $\mu\text{g/ml}$ of Ce

表2-6 長半減期核種についてのICP-MSによる検出限界の見積もり（仮定条件；イオン検出効率=10⁻⁷、バックグラウンド=5 cps、単位質量当たりの測定時間=40sec、溶液導入速度=0.5 ml/min）

Table Estimated detection limits of ICP-MS for long-lived radionuclides
 (assumed conditions are ion detection efficiency: 10⁻⁷, background: 5 counts/s, total dwell time for unit a.m.u., 90 s and solution uptake rate, 0.5 ml/min)

Nuclide	Half life	Decay const.	Detection limit	
	(year)	(s ⁻¹)	(Bq/ml)	(pg/ml)
Tc-99	2.1x10 ⁵	1.1x10 ⁻¹³	1.0x10 ⁻⁴	0.16
Th-232	1.4x10 ¹⁰	1.6x10 ⁻¹⁸	1.5x10 ⁻⁹	0.37
Np-237	2.1x10 ⁶	1.1x10 ⁻¹⁴	1.0x10 ⁻⁵	0.38
U-238	4.5x10 ⁹	4.9x10 ⁻¹⁸	4.7x10 ⁻⁹	0.38
Pu-239	2.4x10 ⁴	9.2x10 ⁻¹³	8.9x10 ⁻⁴	0.38

表2-7 ICP-MSによる測定での検出効率に関する要因とその大きさ

Table The efficiency of the measurement in ICP-MS and involving parameters

$$(\text{counts}) = E_{\text{ICP}} \times N$$

where

E_{ICP} : the detection efficiency of the ion

N: number of the analyte atom introduced to the spectrometer

$$E_{\text{ICP}} = fs \times fi \times fi' \times fp \times ft$$

where

fs: the efficiency of the sample introduction to the ICP 10^{-2}

fi: the degree of the ionization = α 1

fi': the factor concerning the generation of doubly charged and oxide ions 1

fp: the efficiency of the plasma sampling $10^{-2} \sim 10^{-1}$

ft: the factor of the transmission through the lenses and the Q-pole $10^{-4} \sim 10^{-3}$

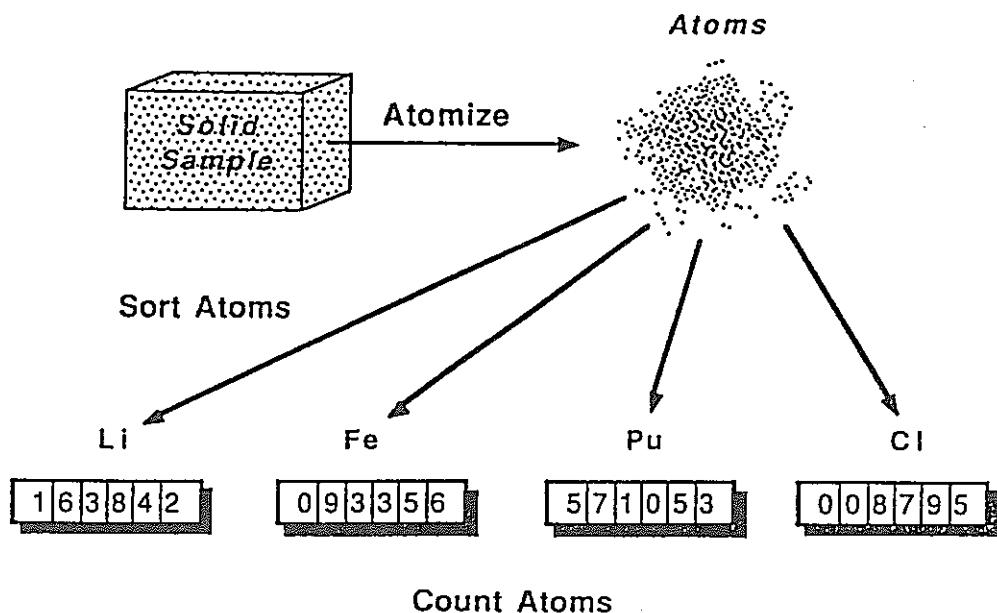


図2-1 プラズマソース・マススペクトロメトリ（プラズマ源質量分析法）

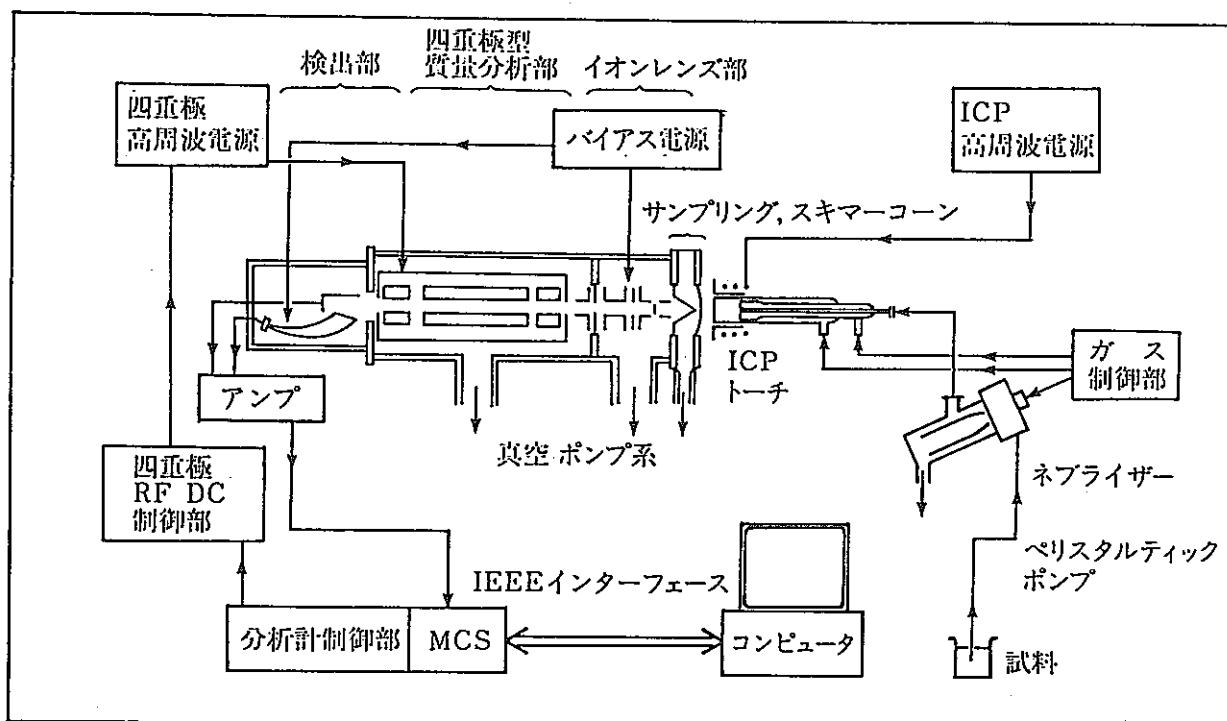


Fig. Schematic diagram of a quadrupole type ICP-mass Spectrometer

図2-2 四重極型ICP質量分析計概念図

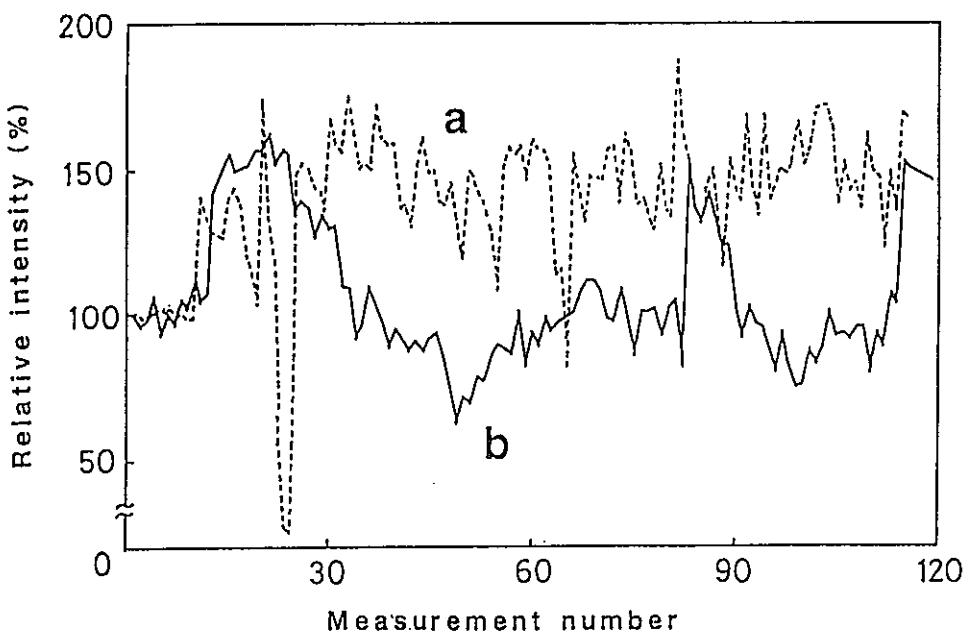


Fig. Drifts of Bi-209 signal intensity during the measurements of diet samples
Two cases, a and b were shown. Initial about fifteen numbers were measured for
blank and standard solutions.

図2-3 日常食試料中のTh、U測定時における²⁰⁹Biの信号強度の変化（a, b 2例）

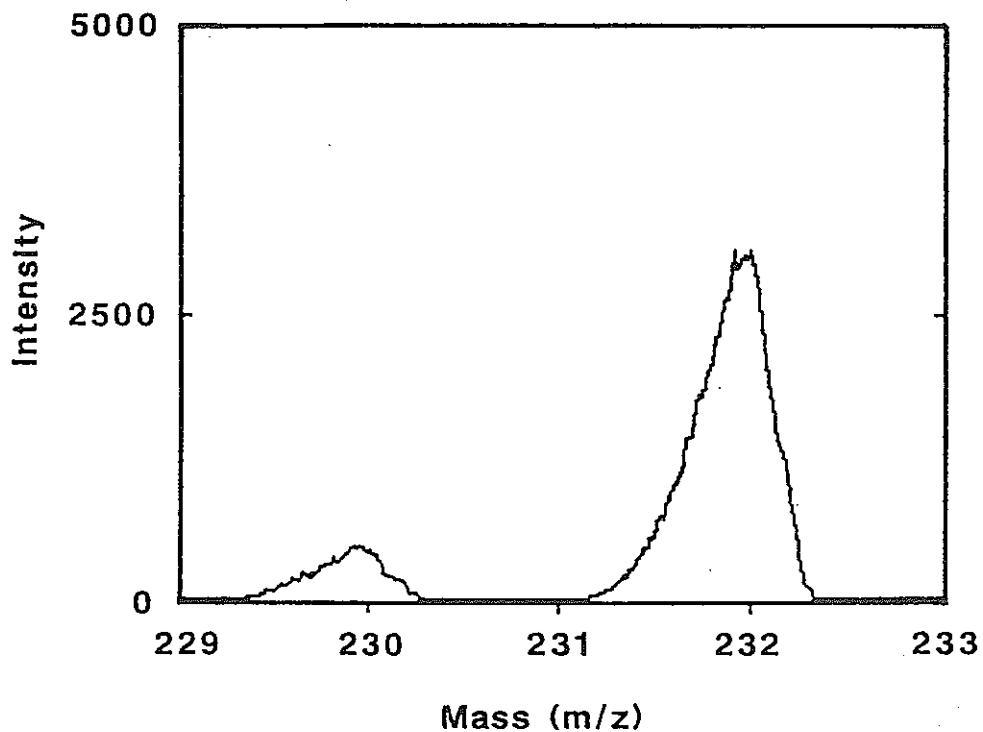


図2-4 Thの同位体希釈分析に用いた²³⁰Thスパイク溶液のICP質量スペクトル

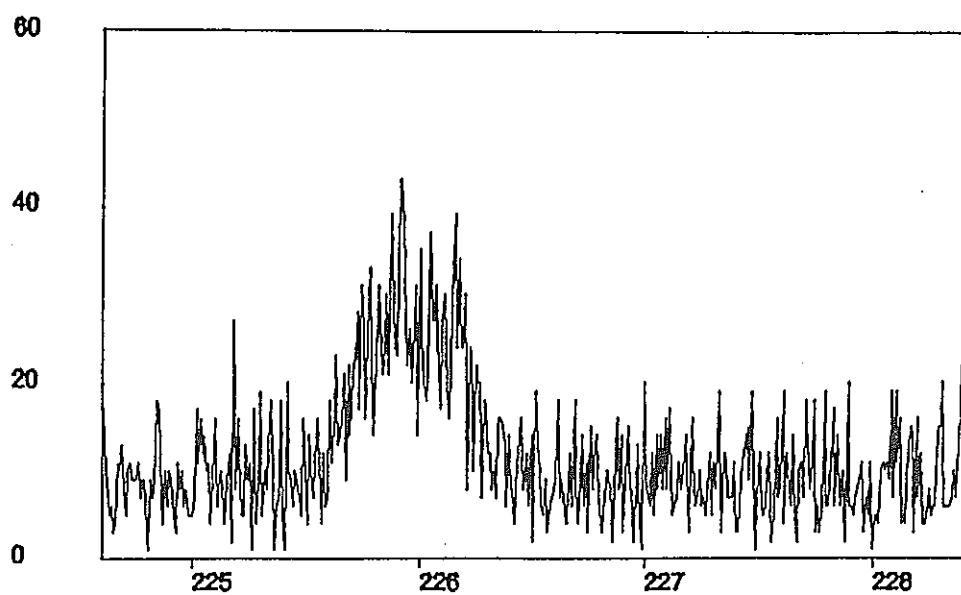


図2-5 四重極型ICP-MSによる ^{226}Ra の質量スペクトル

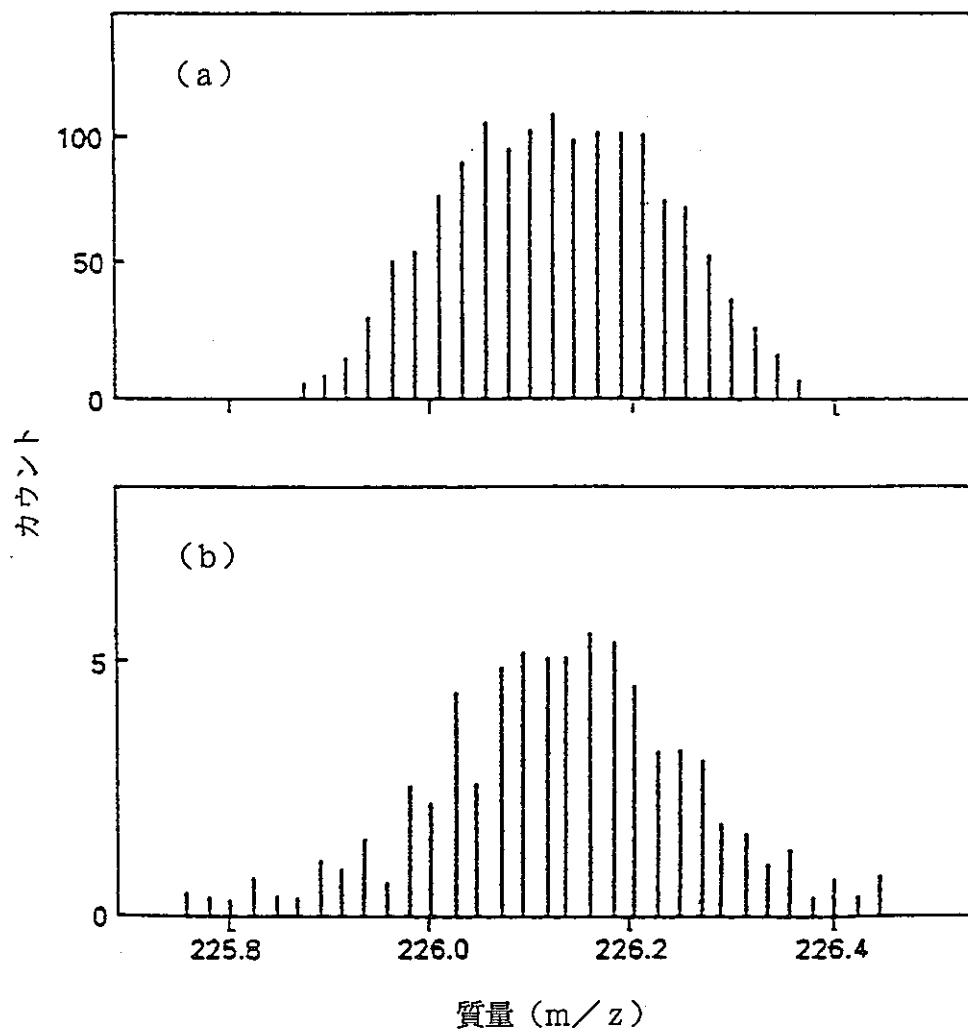
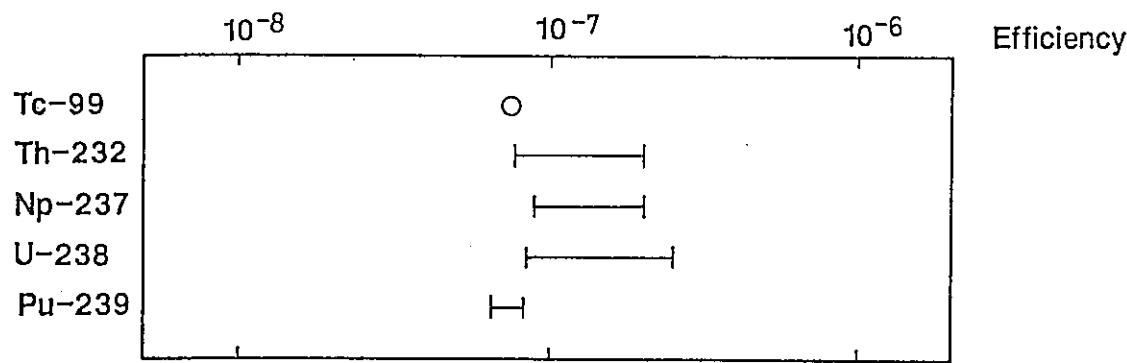


図2-6 高分解能ICP-MSによる ^{226}Ra の質量スペクトル (a は超音波ネブライザ使用
; b は使用せず、 ^{226}Ra 溶液濃度; $1.36\text{pg}/\text{ml}$)



$$\text{Efficiency} = \frac{\text{Total count} / \text{Total dwell time for unit a.m.u.}}{\text{Soln. uptake rate} \times \text{Concn.}}$$

where

$$\text{Total dwell time} = \text{Channels} \times \text{Scans} \times \text{Dwell time} \times \frac{1}{\text{Mass range}}$$

Fig. The detection efficiency of ions in ICP-MS

図2-7 ICP-MSによる長半減期核種のイオン検出効率

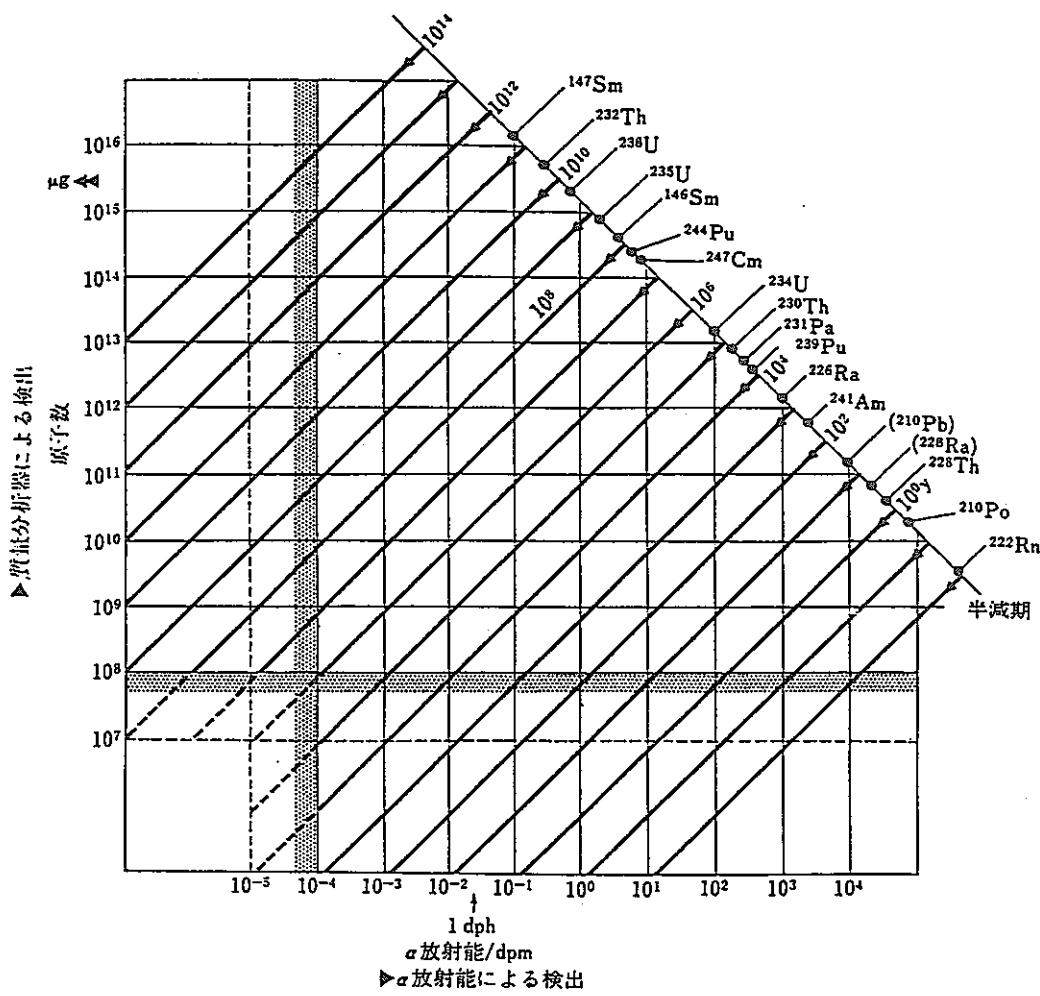


図2-8 α放射能と原子数の関係の各核種による違い

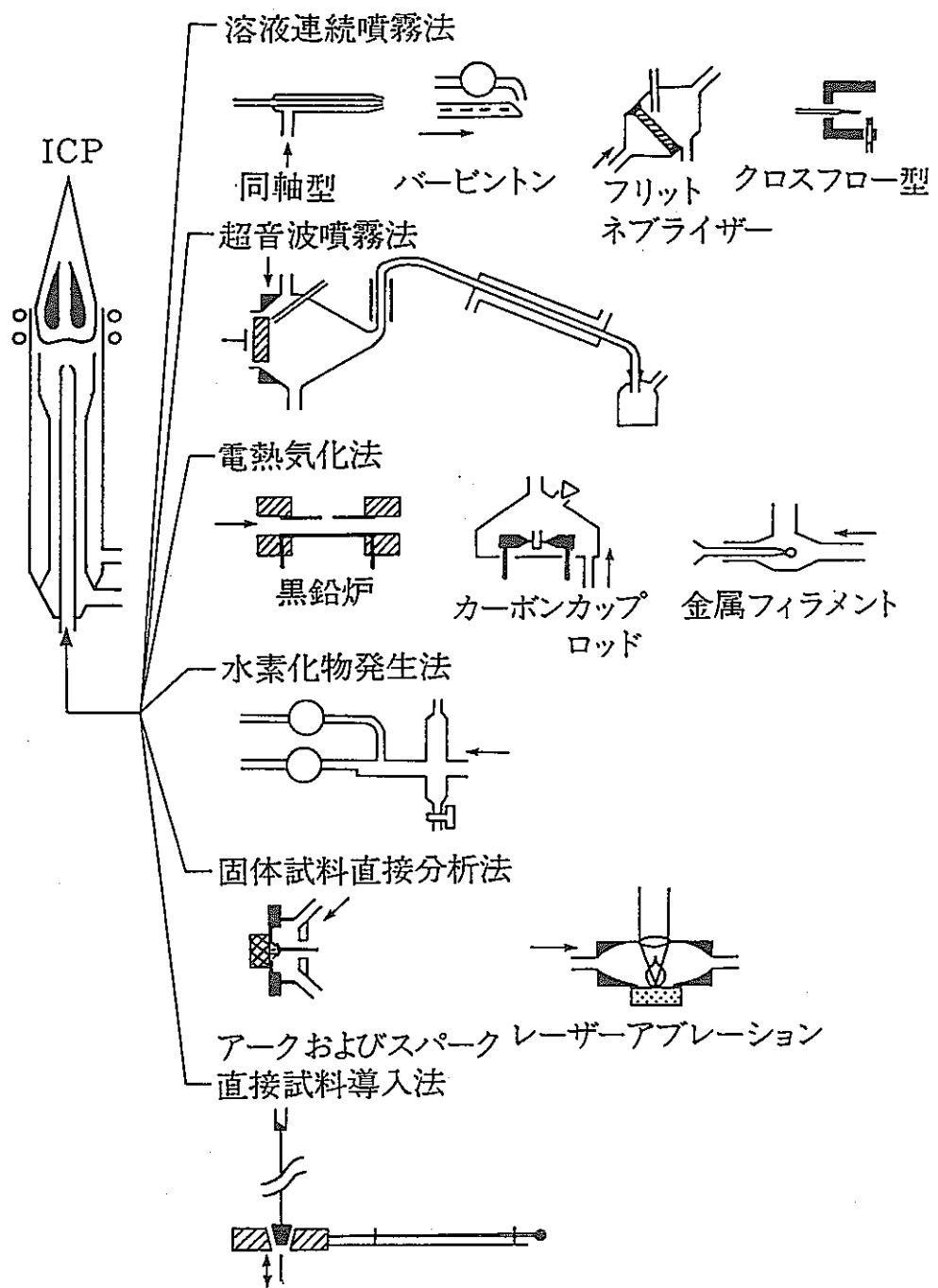


Fig. Various sample introduction techniques available

図2-9 利用可能なICPへの試料導入法

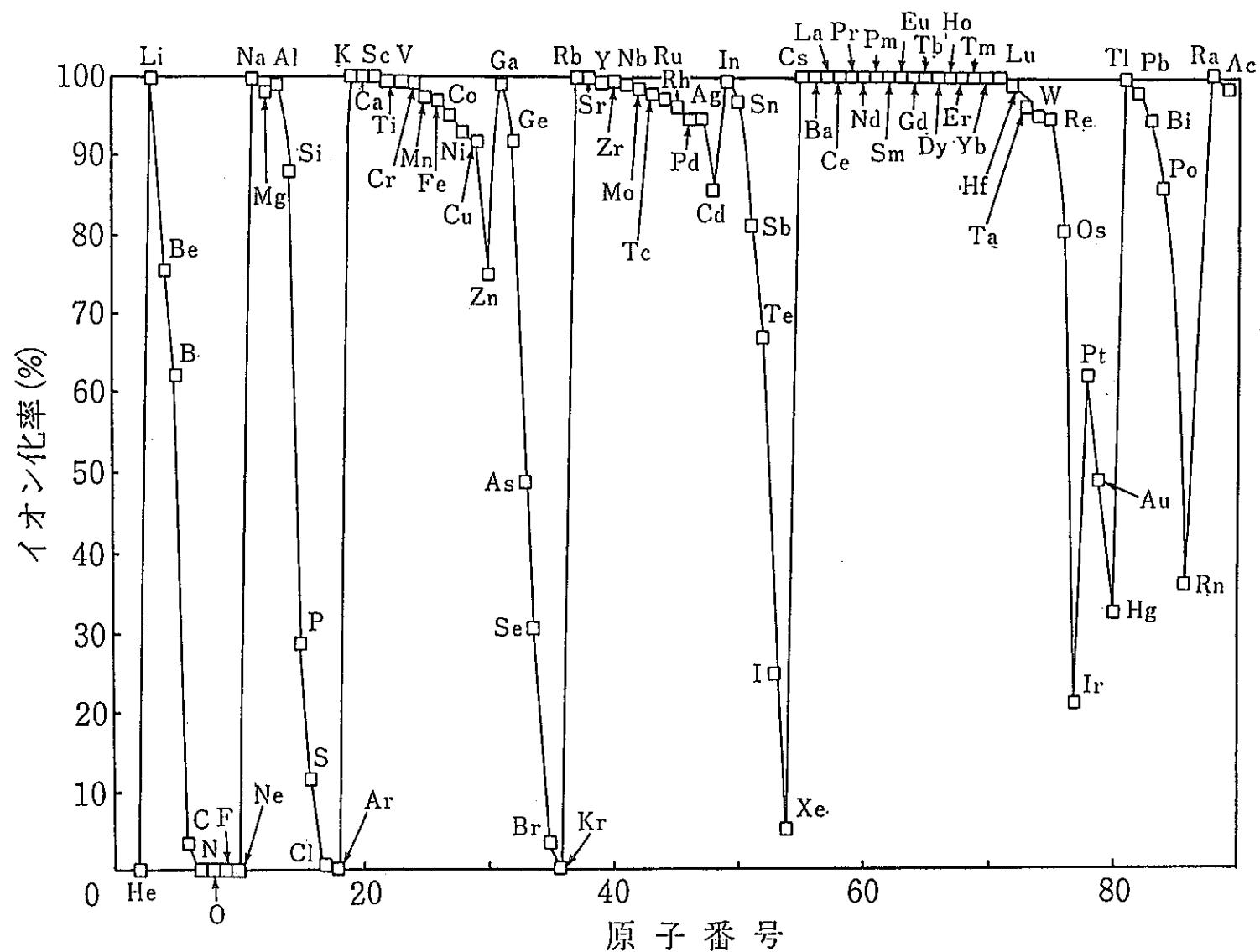


図 2-10 ICP 中での各元素のイオン化率 ($T = 6,680\text{K}$ 、電子密度 : $1,475 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)

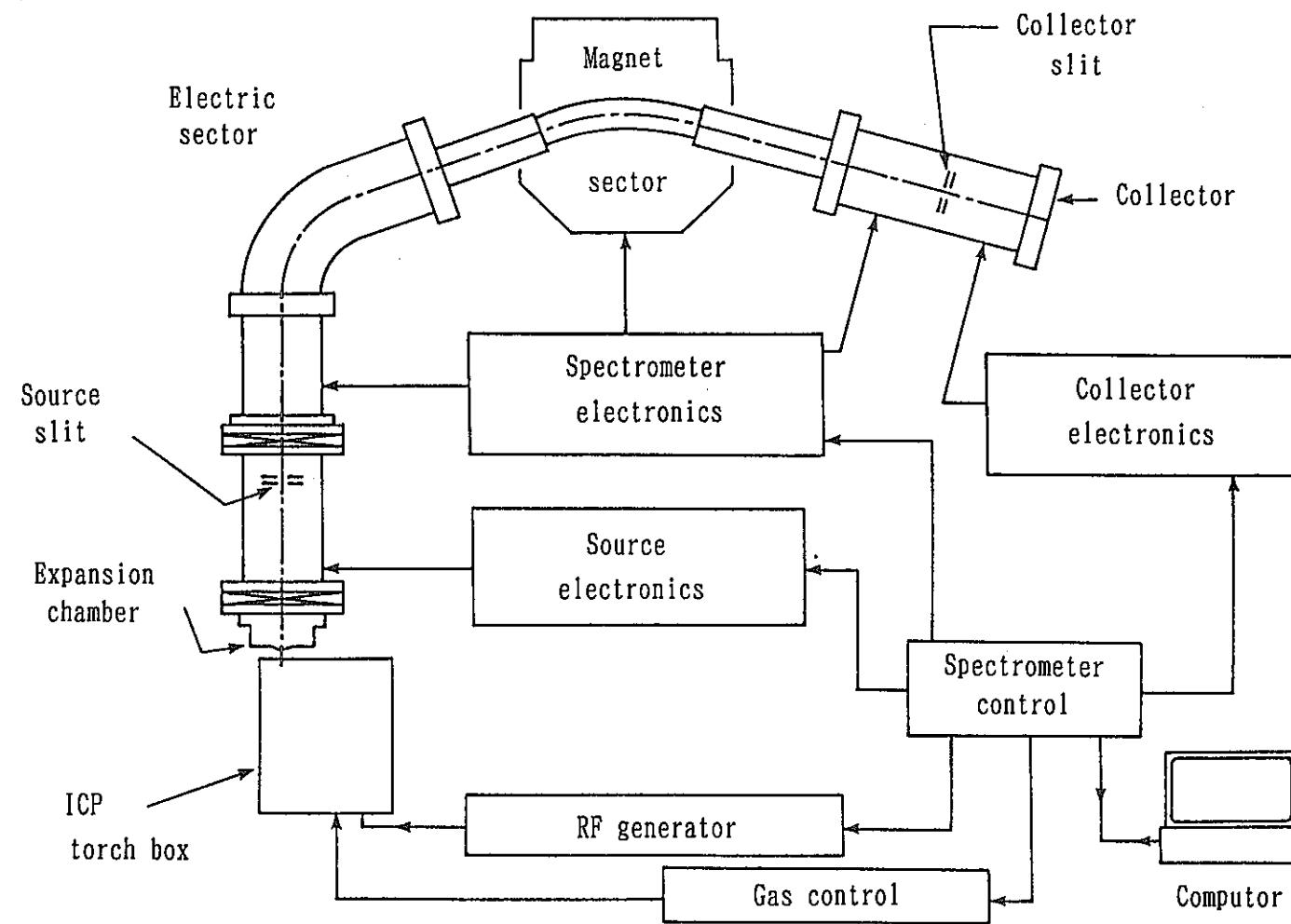
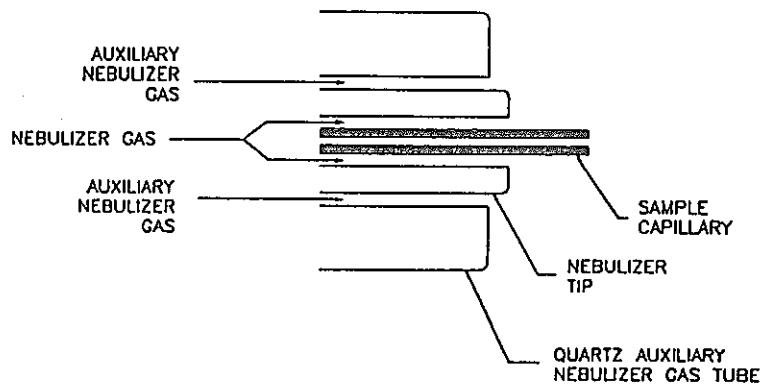


Fig. Schematic diagram of a sector type ICP-mass spectrometer

図2-11 高分解能(セクタ型)ICP質量分析計概念図



SYSTEM 1

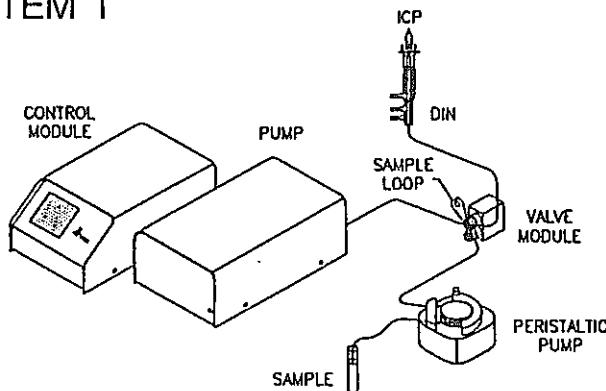


図2-12 直接導入ネブライザ法(DIN)システム概念図

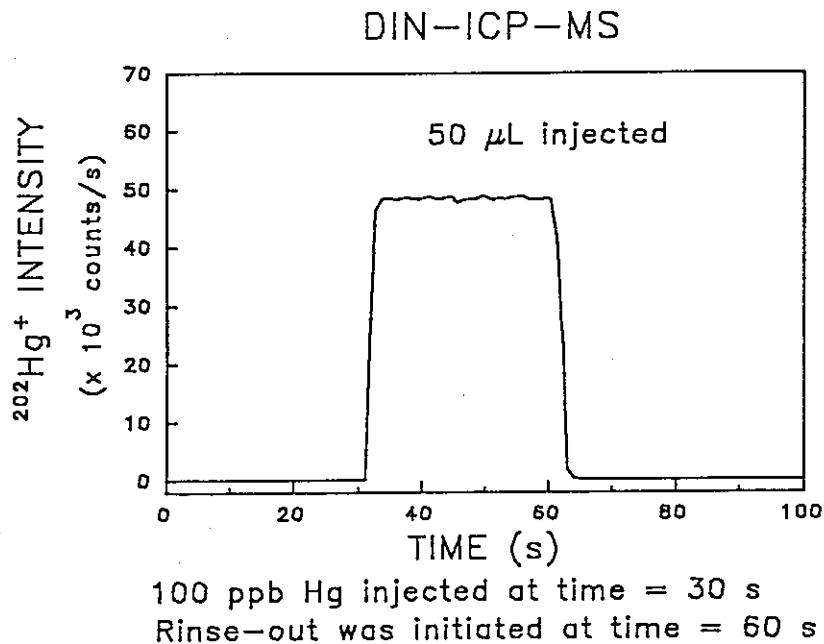
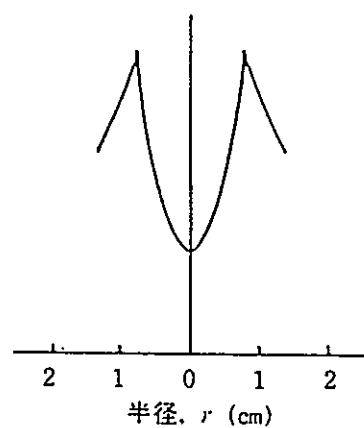


図2-13 DINによる100ng/ml Hg 溶液の測定例

(2)

電界強度
(任意目盛)

(1)

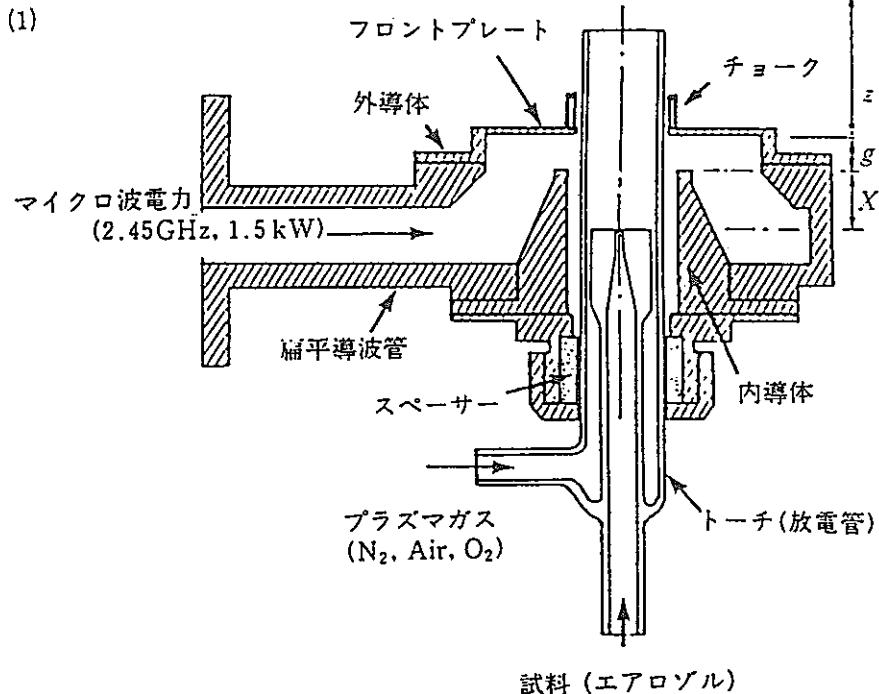


図 2-14 (1) Okamoto キャビティーとトーチの断面及び(2) 電界強度の径方向分布

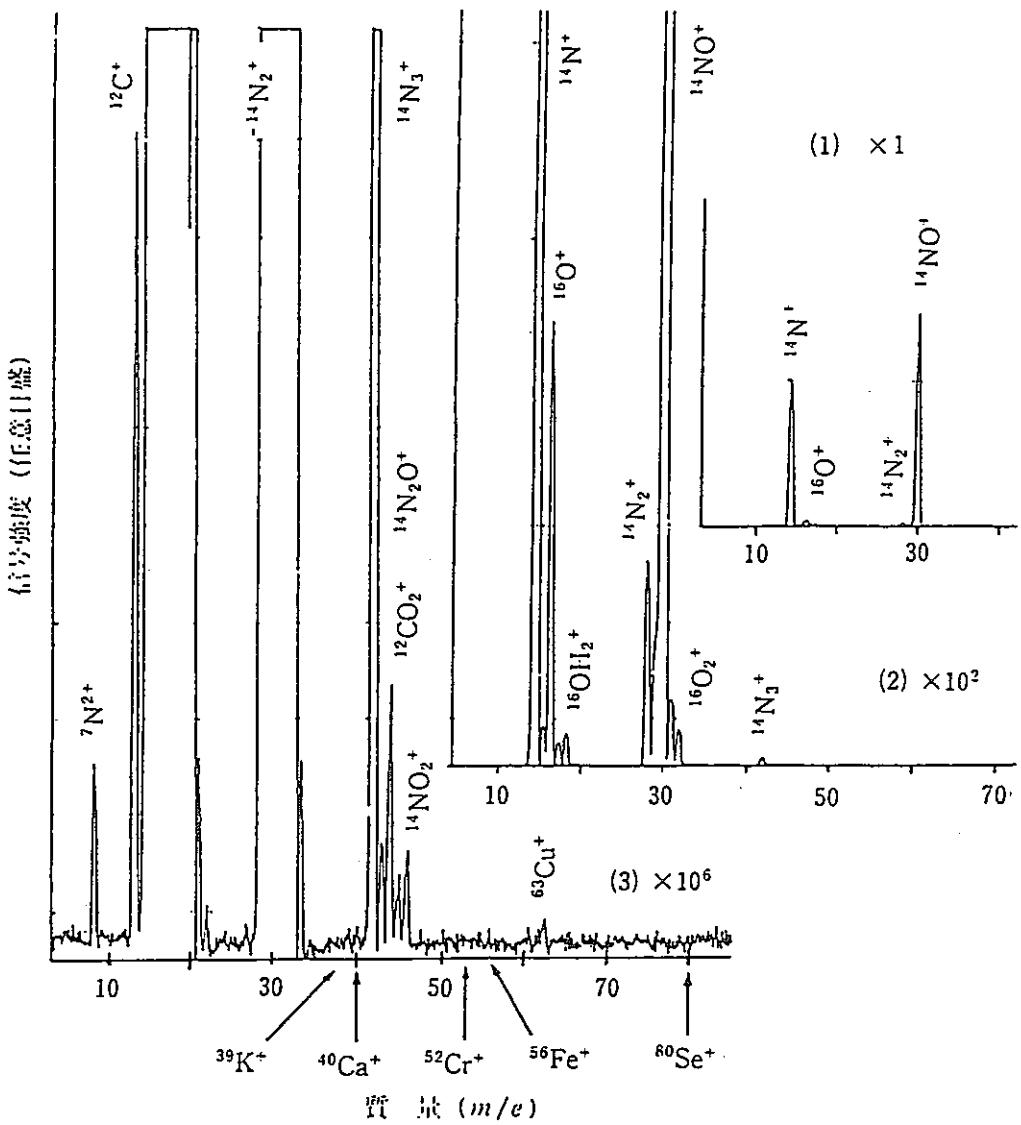


図2-15 N_2 MIP-MS の代表的なバックグラウンドスペクトル(Okamuraキャビティ、アナログ検出法による). マイクロ波電力: 850W, 試料: 純水.

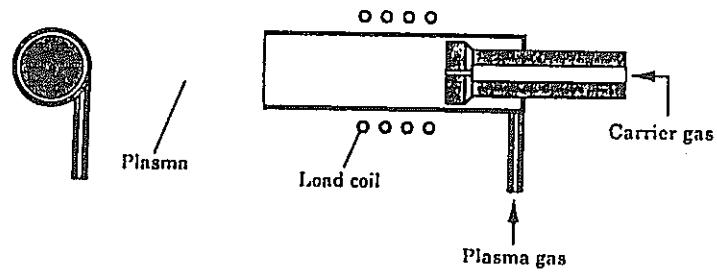


Fig. 1 Schematic of the enhanced vortex flow torch for helium ICP

図2-16 せん回気流強化型トーチ

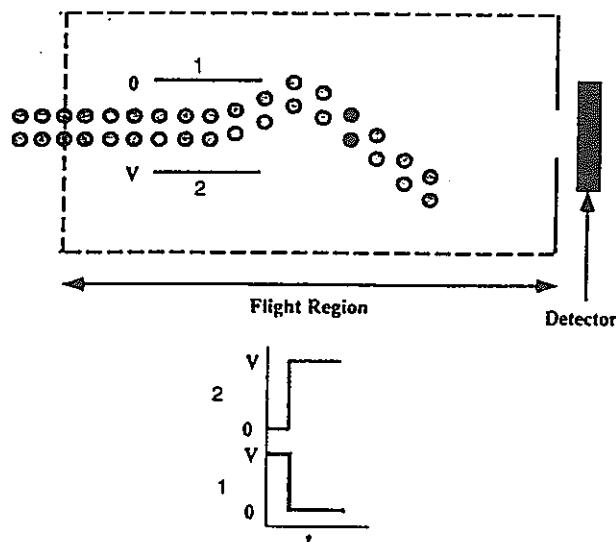


FIG. 1. Differential impulse sweeping mode (DIS) for continuous ion-beam modulation in an on-axis TOFMS (1, 2, deflection plates; V, deflection voltage; t, time; O, ions not reaching detector; ●, ions reaching detector).

図 2-17 直線型TOFMS概念図

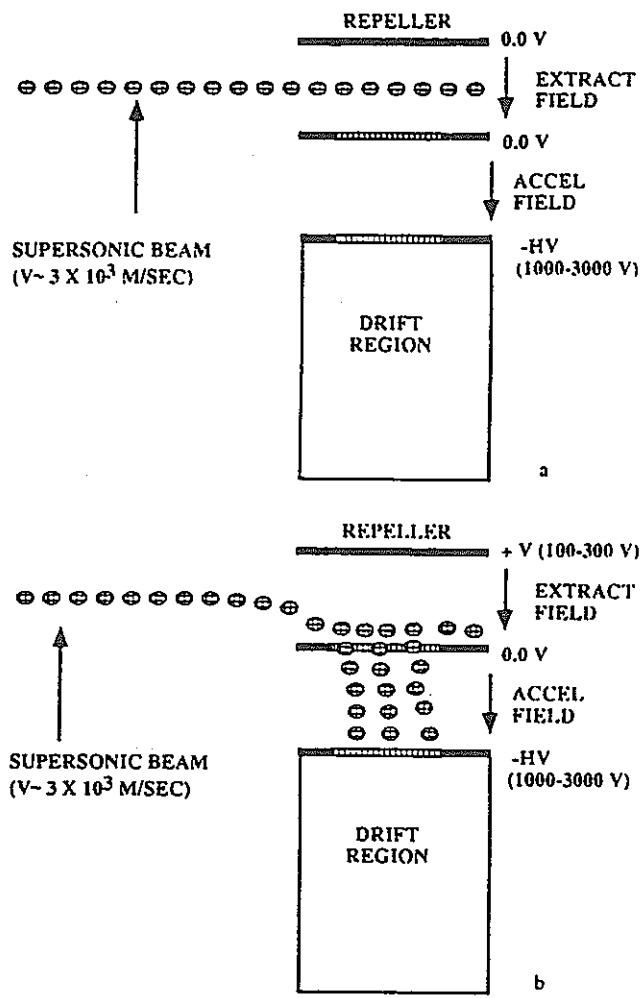


FIG. 2. Right-angle TOFMS in (a) nonextraction mode and (b) extraction mode (see text for discussion).

図 2-18 直交型TOFMS概念図

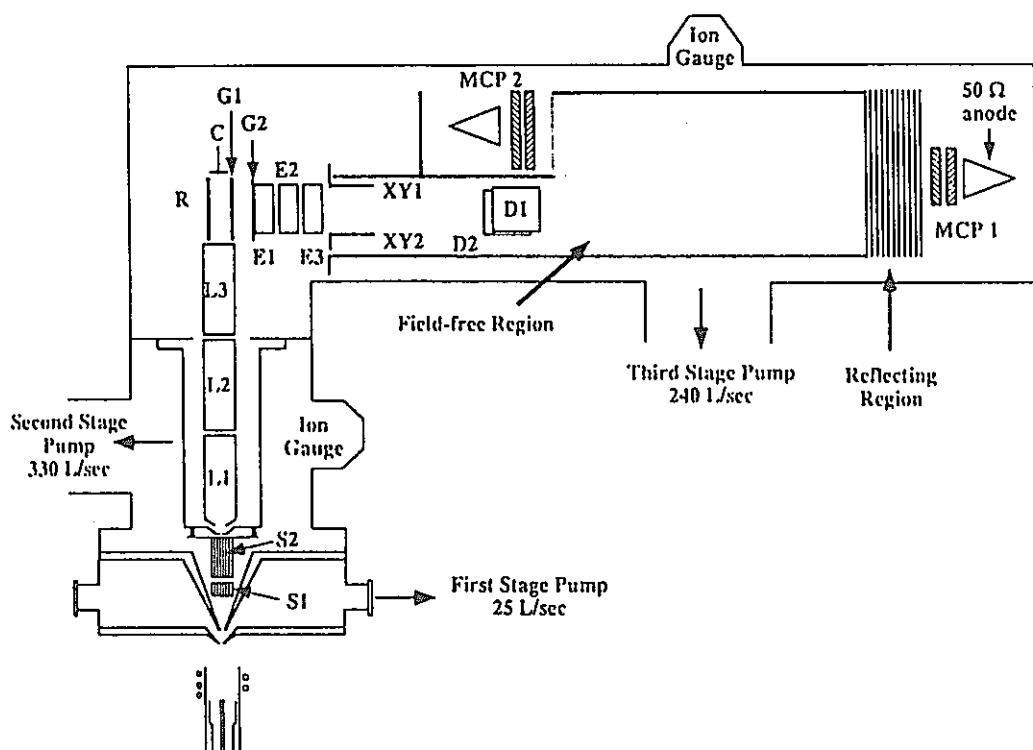


FIG. 3. Three-stage inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer (ICP-TOFMS). S1, S2, second-stage ion optics; L1, L2, L3, third-stage ion optics; R, repeller plate; G1, G2, TOFMS entry grids; C, ion collector; E1, E2, E3, einzel lens; XY1, XY2, steering plates; D1, D2, deflection plates; MCP1, MCP2, dual-Chevron microchannel-plate detectors. See Table 2 for conditions.

図 2-19 飛行時間型ICP-MS概念図

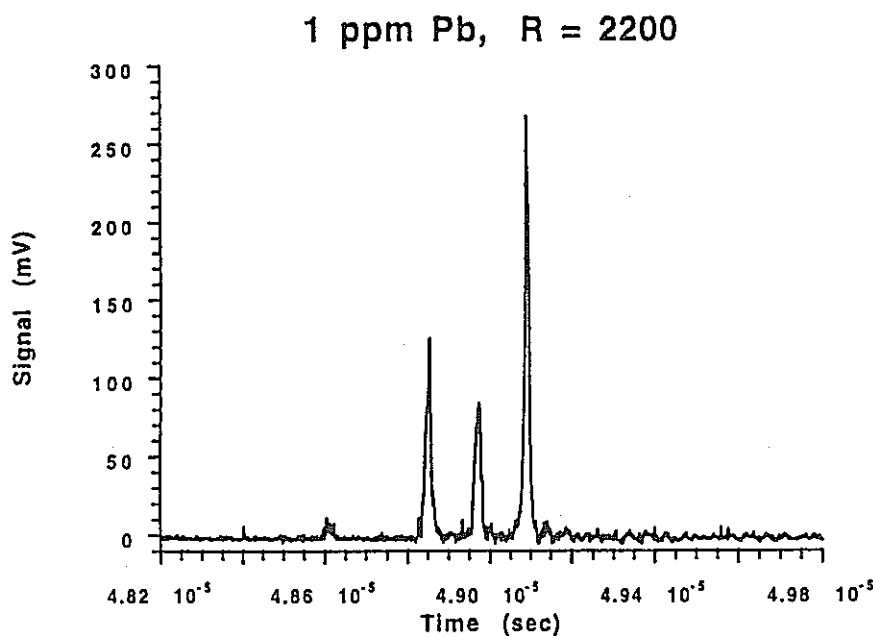
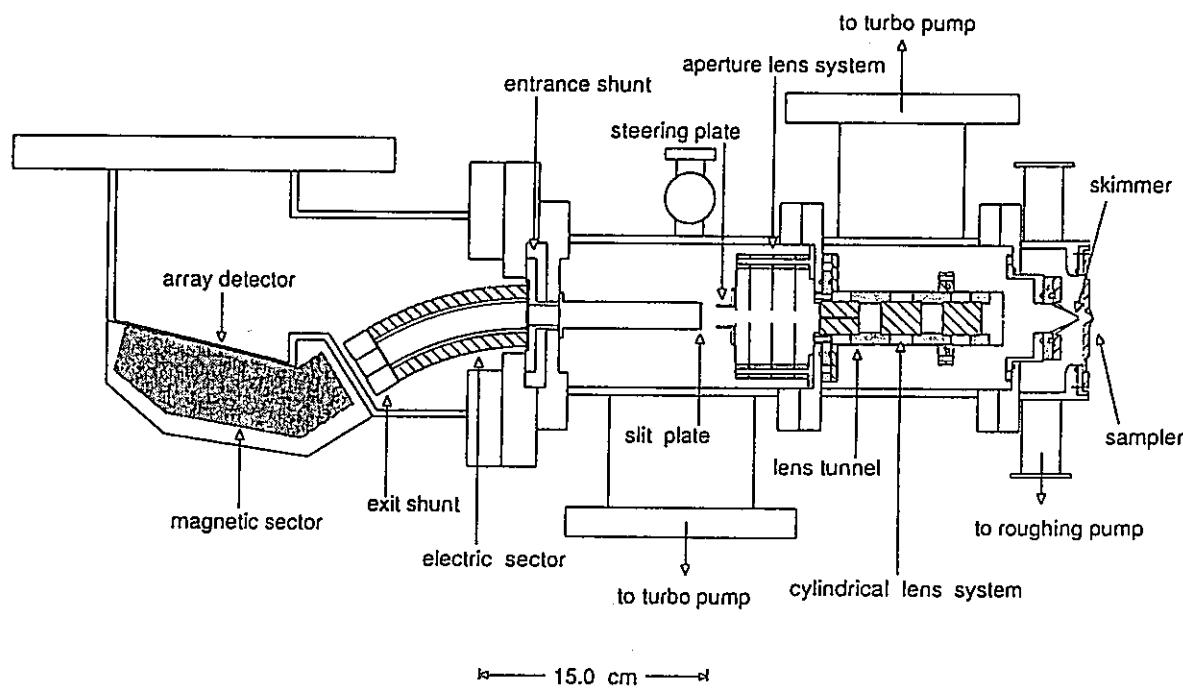


図 2-20 ICP-TOFMSによる $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ Pb 溶液の測定例



Complete diagram of the Mattauch - Herzog mass spectrograph for the inductively coupled plasma.

図 2-21 ダイオードアレイを検出器とした高分解能質量分析計概念図

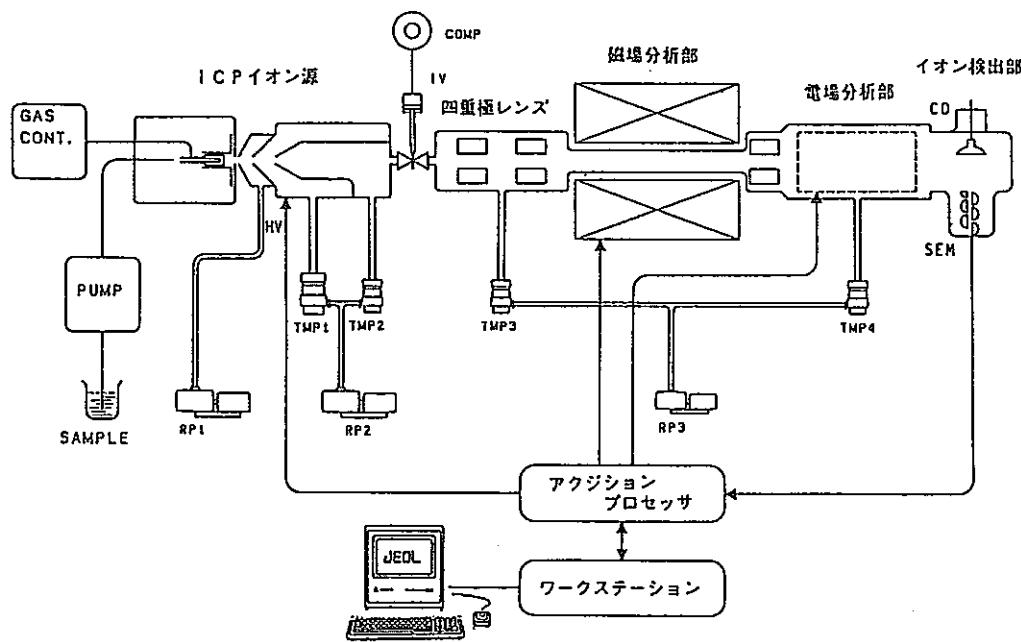


図 2-22 PLASMAX 2 ブロックダイアグラム

C

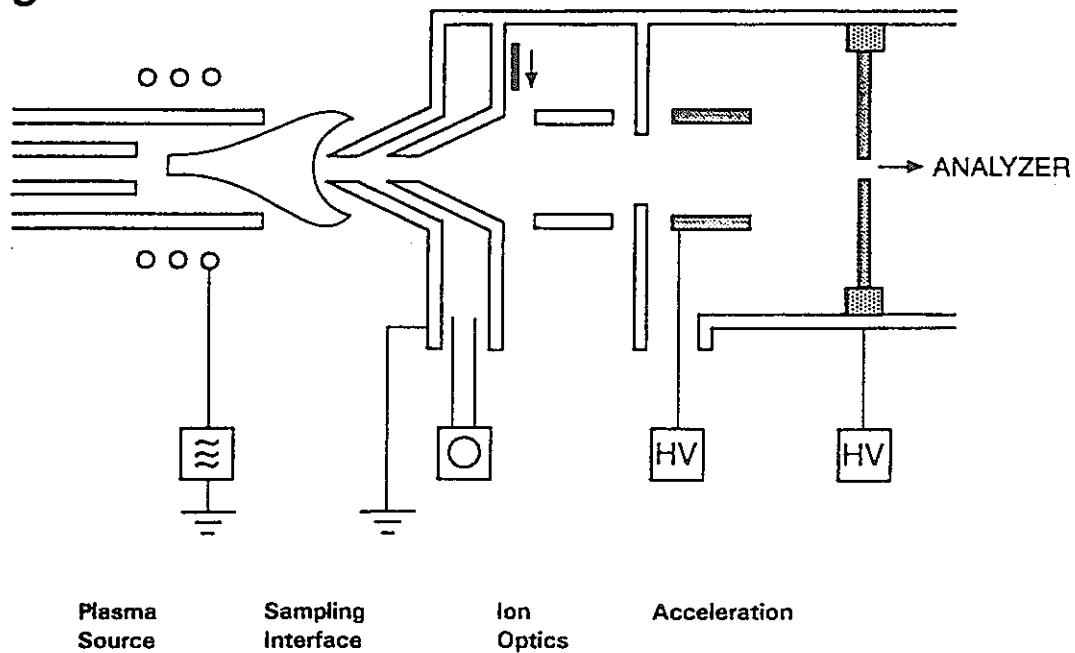


図2-23 フィニガンマット社による新しい高圧引加形成

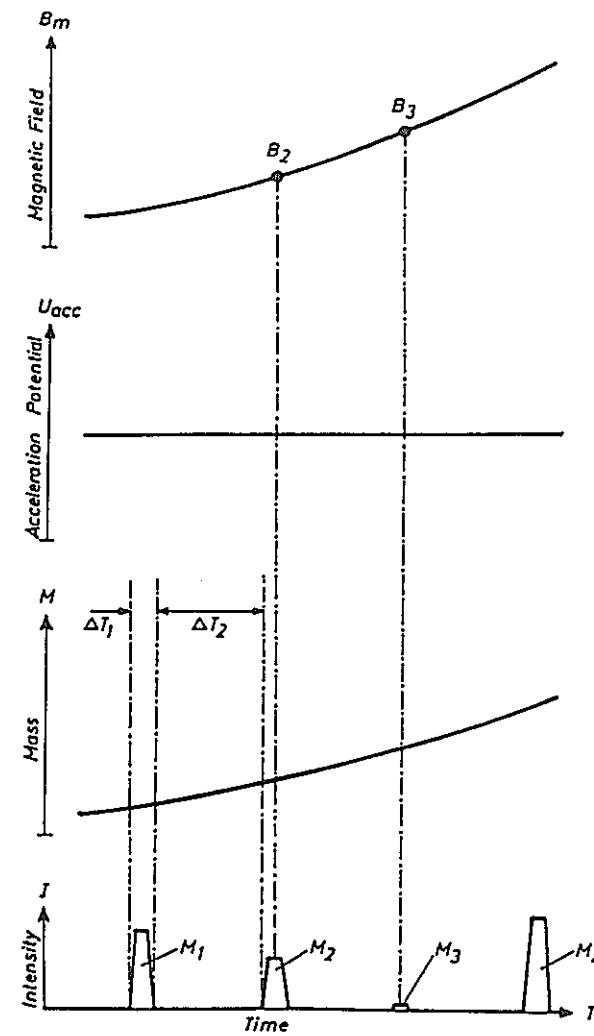
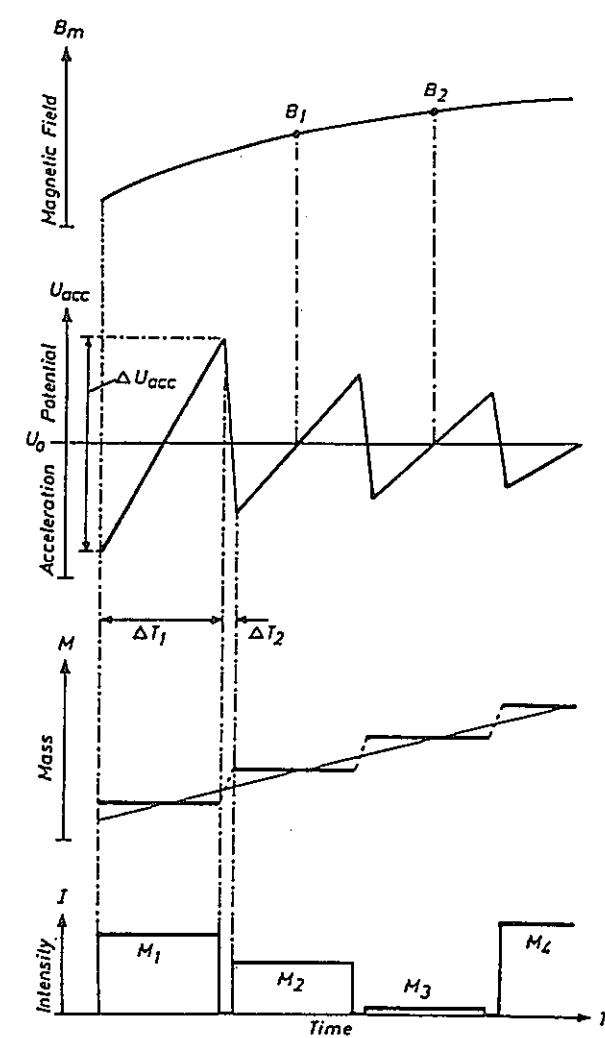
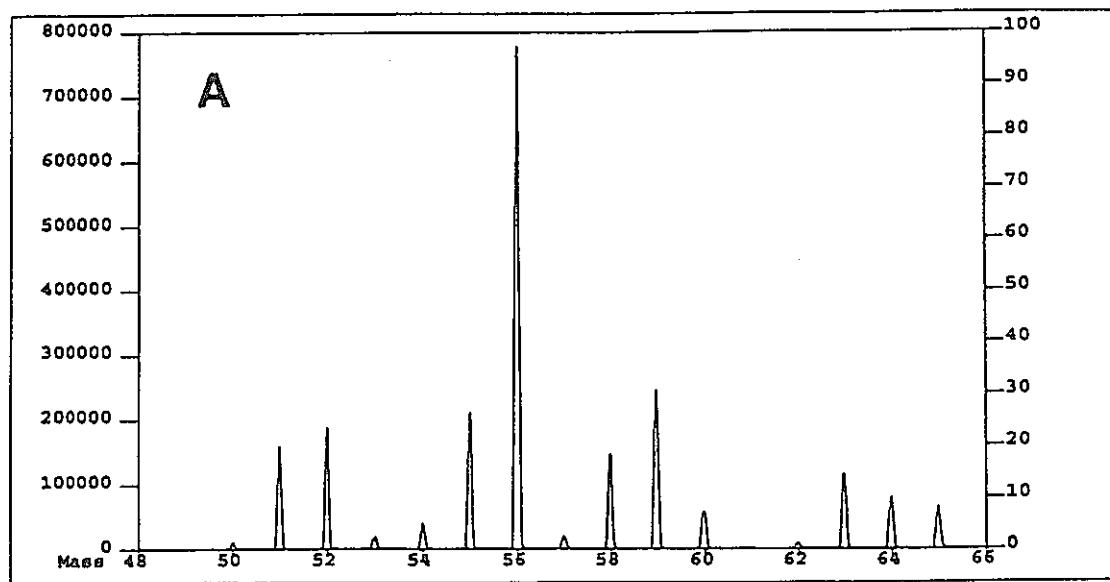
 $B_m \sim \exp at$ $U_{acc} = \text{const}$ $M \sim \exp bt$ $M_x = \text{mass registered}$ $\Delta t_1 = \text{measurement time}$ $\Delta t_2 = \text{dead time}$  $B_m \sim t^{1/2}$ $U_{acc} \sim t/M_x$ $M_{Bm} \sim t$ $M_x = \text{mass registered}$ $\Delta t_1 = \text{measurement time}$ $\Delta t_2 = \text{jump time}$

図 2-24 セクタ型における磁場掃引法とそのスペクトル

図 2-25 Synchro Scanによる掃引法とそのスペクトル

Merck Multi-Element Standard
10 ms/Da



SynchroScan

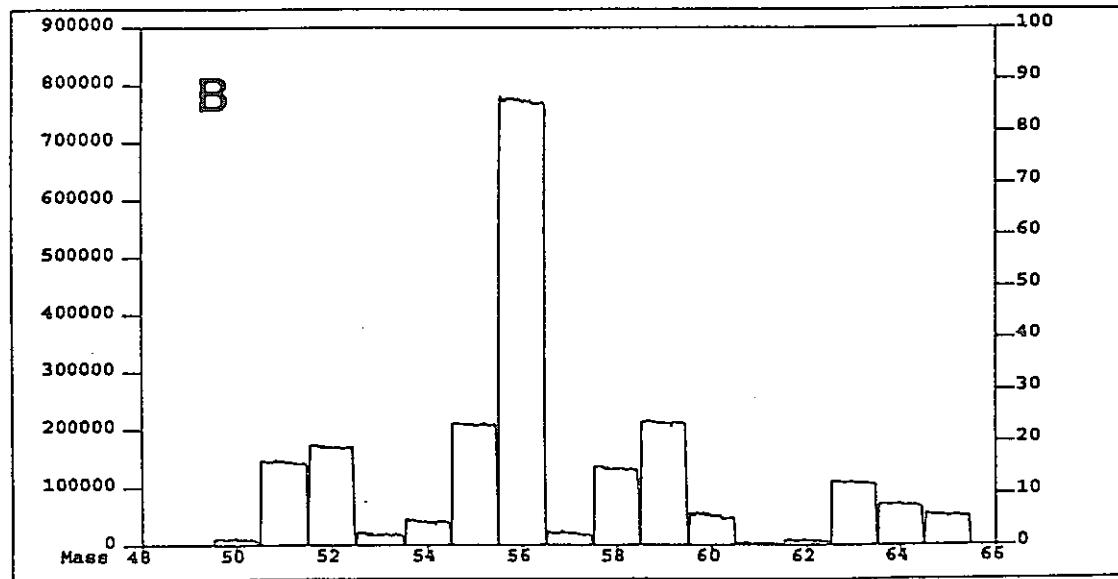


図2-26 旧来の磁場掃引法とSynchro Scanによる質量スペクトルの比較

3. 食品・人体中のトリチウム

3.1 はじめに

昨年度の報告書でも触れたように、生物体内の³Hは、自由水中の³H(FWT)と有機物質に結合した³H(OBT)とに分類される。OBTの内、水酸基、アミノ基、カルボシキル基等に結合し、水溶液中で容易にFWTと交換する³Hは交換型³Hと呼ばれ、有機物質の炭素骨格に直接結合している³Hは非交換型³Hとされている。非交換型³HのFWTとの交換速度は遅く、実質的に交換反応は無視できる。

ICRPによれば、人体はHの84%を水として、16%を有機物として摂取している¹⁾。一方、人体中のHの67%は自由水として存在し、残りが、有機物、あるいは骨組織中の無機物を構成している。FWTとして摂取・吸収された³Hの97%は半減期は10日(4-18日)で排泄されるが、3%はOBTとなり、40日の半減期で減少するとされる²⁾。これに対して、OBTは50%がそのまま体内のOBTに同化され、50%がFWTに分解されて排泄される。

ここで、比放射能の等しい水と有機物を標準人の摂取量比、0.84:0.16で摂取したとする。摂取後は³Hの含まれていない水と食品に切り替えると、体内の³Hがなくなるまでの被ばくに対する摂取したOBTの寄与は全体の30%となる。このため、環境におけるOBTの挙動を押さえることは重要である。

食品・人体組織中の³HをFWTとOBTに分別した定量結果の報告例はそう多いものではない。図3-1にこれまで発表されている主な報告をまとめた。これ以後、本報告ではOBT濃度をBq L-燃焼水⁻¹で表す。このため、Bq L⁻¹で表した自由水濃度と直接、比放射能での比較が可能である。さて、1970年代にアメリカのBogenらがNew York市で採取した食品と人体軟組織試料を分析している³⁾⁻⁵⁾。これとは別にイタリアのグループがやはり食品と人体試料の結果を報告している^{6), 7)}。アメリカの食品試料は食品群を網羅する包括的な採取が行われており、人体試料との比較が可能であるが、採取年がずれているのが惜しまれる。ともあれ、OBTの濃度がFWTに較べて2-3倍高いことが分かる。

一方、イタリアのデータではOBT濃度が極端に高い。ここまで、高いと分析上の問題点があるのではないかとも考えられる。加えて、一部のデータでは試料採取年が明確でない。いずれにしても、アメリカとイタリアのデータでは、見掛け上、³HがOBTへ濃縮されているように見える。しかし、実験室内で注意深く行われた植物や動物に対するHTOの取り込み実験では、³Hは濃縮されるどころか、むしろ、OBTが形成される際には希釈されるこ

とが示されている(最近のDiabate, S., Strack, S.による総説⁸⁾がまとまっている)。このため、実環境でOBTへの見かけの濃縮が観察されるのは奇妙なことと考えられてきた。

3.2 最近の食品測定例

図3-1にはHisamatsuが最近の日本で行った分析結果⁹⁾⁻¹⁴⁾も示してある。これによると、最近の秋田市の食品・人体軟組織試料では、OBT濃度はほぼFWT濃度に等しいものであった。食品試料は食品群別に1985年から1988年にかけて6回採取した物である。食品群別FWTの平均濃度を図3-2に示した。図3-2には国民栄養調査結果に基づく摂取量で重みを付けた合計(Sum)と、食品群別試料と同時期に採取したいわゆる日常食の結果(Total diet)も示してある。図3-3には同一の試料についてのOBTの値を、図4-4にはOBT/FWTの比放射能比(SAR)をプロットしてある。食品群別のFWT、OBT濃度にはばらつきは認められるが、合計は日常食の値とほぼ同様である。SARはほとんどの食品群と重み付き合計および日常食で1から大きくずれてはいない。FWT平均濃度は重み付き合計で、 $1.4 \pm 0.1 \text{ Bq L}^{-1}$ 、日常食で $1.6 \pm 0.3 \text{ Bq L}^{-1}$ と良く一致する。OBT平均濃度も重み付き合計で $1.7 \pm 0.3 \text{ Bq L}^{-1}$ 、日常食で $1.6 \pm 0.4 \text{ Bq L}^{-1}$ であり、SARの平均値は同様に 1.2 ± 0.3 、 0.97 ± 0.2 であった。食品群別試料と日常食を合わせた平均値はFWT、OBT、SARについてそれぞれ、 $1.5 \pm 0.2 \text{ Bq L}^{-1}$ 、 $1.6 \pm 0.4 \text{ Bq L}^{-1}$ 、 1.1 ± 0.3 である。またOBT濃度が高い食品群の内、豆や調味料／飲料(大部分は醤油)ではSARも高くなっている。これらの食品群は輸入されているものがほとんどであることも関連していると見られる。しかし、摂取量としては寄与は大きくないため、全体の平均値に大きな影響は与えていない。また、これらの試料は四季ごとに採取されている物もあるが、季節による変化は明らかではない、過去においては降水中の³Hに大きな季節変化が認められていたが、最近では変動幅が大きくないことも関連していると思われる。

これらの結果から言えることは、少なくとも、最近の秋田市では食品試料では見かけの濃縮は認められないということである。では、ヨーロッパではどうだろうか。現在のところ、イタリアのグループは新しいデータを発表していない。そこで、日本で入手できるヨーロッパからの輸入食品についての測定結果^{15), 16)}を表3-1に示した。野菜、チーズ、スペゲッティ、オリーブオイルを分析したが、イタリアの報告に見られるような驚くほど高いOBT濃度はもはや認められない。また、SARも1前後の値であった。

食品群別でのOBT摂取量を図3-5に示した。OBT摂取量への寄与が大きいのは穀類で

ある。白米は36%、その他穀類は17%の寄与をしている。このうち、白米については、1より低いSARが観察される場合が多い。Inoueは1985年に国内の白米37試料を採取し、SARを求めた¹⁷⁾。その結果、SARの平均値は 0.69 ± 0.38 とやはり1より低い値であった。白米の場合、収穫後に自由水が空気中の水分と置き変わる可能性も考慮し、刈り取り直後の穀米を収集して、分析を行った結果¹⁸⁾を表3-2に示した。平均SARは 0.57 ± 0.12 とInoueの結果より若干低い値であった。Hisamatsuは1979年から1991年に秋田県内で生産された穀付き米のOBT濃度を測定した¹⁹⁾。その結果を図3-6に示したが、その期間の降水中の³H濃度より低い値であった。

室内実験でのSARとしては、これらの結果と似たような値が報告されている。植物へのHTOの取り込み経路には経根の経路と葉から空気中HTOを取り込む経路の2通りが考えられる。HTOをこれらのいずれか一方の経路で投与しても他方の経路からの水分による希釈が働き、植物中のHTO濃度は投与HTO濃度よりも低くなる。そこで、閉鎖された実験系を組み、植物体を含む全てのHTOが平衡に達している条件のもとでOBTへの取り込み率を測定する実験が行われている。それらによると植物内のSARはアルファルファについて $0.80^{20)}$ 、トウモロコシで0.73、大麦で $0.54^{21)}$ と報告されている。Inoue¹⁷⁾は米のSARが低い原因として、水田のような冠水している環境では、稲が接触している空気中の³Hが灌漑水と平衡になっているためではないかと考察している。即ち、他の作物では地中の水分と空気中の水分が非平衡であり、葉で光合成される有機物は空気中の水分の影響を受けやすい。空気中の³H濃度が土壤水よりも高ければ、相対的にOBT濃度が上昇するとも考えられるが、稲の場合は土壤水と平衡なためにOBTへの取り込みの際の希釈が観察できているとしている。

3.3 最近の人体組織測定例

1986年初頭に採取された人体組織試料についての測定値^{11) - 13)}をFWTについて図3-7に、OBTについて図3-8に示した。試料は秋田県内から得られている。秋田市についての食品群別試料の重み付き合計および日常食試料の結果も同様にプロットした。図3-7に見られるように、FWT濃度は全ての臓器で同様の値であり、これは人体内の水代謝が速いことと矛盾しない。また、食品中の測定値ともよく一致している。図3-8のOBT測定結果は、軟骨と胸骨を除く軟組織については食品の値も含めてほぼ同一であり、またFWT濃度との差も認められない。従って、SARもほぼ1である。

これらは、秋田県内だけの結果であったが、国内、20地点より採取された全血試料の測

定結果が最近報告されている²²⁾。血液試料は図3-9に示した地点で1989-90年に採取された。表3-3にその実測値を示した。横浜市は高い値が観察されており、これは異常値として除かれている。表3-3に見られるように、SARは全国を通じてほぼ1であり、現在では、New York市やイタリアのような高い値は観察されない。

FWT、OBT濃度をそれぞれ、図3-10、3-11に採取地点の緯度に対してプロットしたが、OBT濃度にのみ緯度効果が認められる。FWTは一体内での代謝が速いために試料を採取時直前に摂取した自由水に左右されやすく、緯度効果が明らかにならなかったものと思われる。これにより、OBTは長期暴露の指標としてはより適切であることが示されたと考えられる。また、OBT濃度は図3-12に示されるように1986-87年にMomoshimaによって測定された降水中の³H濃度²³⁾ともよく一致している。血液試料の採取は1989-90年であり、降水の採取時期とはずれているが、図3-13に示されるように最近の環境中の³H濃度には経年変化が顕著ではないため、直接比較しても問題はないと考えられる。

3.4 軟骨と肋骨の平均滞留時間推定

軟骨と胸骨には図3-8に示したように高濃度のOBTが測定されている¹⁹⁾。これらの臓器中OBTの平均滞留時間が長いためと思われ、以下に平均滞留時間を推定した結果を示す。まず、人体が摂取してきた³Hの濃度が、核実験が本格化した1950年代から経年的に必要である。残念ながら、秋田県における飲料水中³H濃度や食品中の³H濃度はごく最近のデータしかない。また、過去の食品中³H濃度の推定は今のところ困難であるので、飲料水中³H濃度で摂取した³H濃度を代表させる。飲料水としては河川水を考え、図3-14に示した簡単なモデル²⁴⁾により河川水の³H濃度を推定する。降水の³Hは東京と稜里においてIAEA²⁵⁾⁻³³⁾により長期にわたって測定されているので、これを用い、それ以前についてはKigoshiによる年輪のデータ³⁴⁾を代用した。図3-15に示した秋田市の最近の河川水のデータに合うように地下水の平均滞留時間を求めると6年となる。推定された河川水濃度は降水、年輪のデータとともに図3-15にプロットされている。

軟骨や胸骨のように代謝が遅い組織の場合、成長に伴って取り込まれる³Hが無視できない。そこで、図3-16に示したような成長を考慮したコンパートメントモデルを組み立てた。軟骨や胸骨の有機型H(OBH)を1つのコンパートメントとして考えるが、コンパートメント自体がICRP-56の体重増加に従って成長すると仮定している。従って、コンパートメントへのOBHの入力は2通りに考えられる。1つは成長のための入力(Ig)であり、1

つは組織の維持のための入力(I_m)である。コンパートメントからの出力は維持のための入力と同量となる。コンパートメント中のOBT濃度は以下の式で表すことができる。

$$\frac{dC}{dt} = \lambda C + \frac{C_1 - C}{R} + C_1 G$$

ここで、

C = コンパートメントのOBT濃度

λ = 3H の物理崩壊定数

R = I_m/A 、OBTの平均滞留時間

C_1 = コンパートメントへ入力するOBT濃度

G = Ig/A 、コンパートメント中OBHの相対成長率

Ig = コンパートメント中OBHの成長率

A = コンパートメント中のOBH量

である。さて、図3-8に示されている例では、死亡時期がほぼ同一であるため、組織中の 3H 濃度は死亡時年齢によって変化する。図3-17に死亡時年齢に対して肋軟骨中の死亡時OBT濃度をプロットしてある。組織の代謝が遅いため、体重増加期に飲料水中の 3H 濃度が高かった世代で死亡時のOBT濃度も高くなり、それよりも若い世代は飲料水中 3H 濃度が低いために死亡時OBT濃度は低くなる。高年齢者は飲料水中 3H 濃度が高い時期にはすでに成長が終わっているため、やはり死亡時OBT濃度は低くなる。ここで、コンパートメントの平均滞留時間を変化させ、実測値に最も良く一致する値を求めた。結果は57年であり、95%信頼限界は34-104年であった。図3-18は肋骨中のOBTについて同様の推定を行った結果で、この場合は、3年が最もよく適合する平均滞留時間であった。しかし、95%信頼限界値は0-6年であるため、有意な結果ではない。 3H の平均滞留時間をこれらの組織について求められた例はこれまでない。 ^{14}C については、Libby³⁵⁾が1964年に死亡した70歳の例について軟骨コラーゲンの測定を行っている。それによると、軟組織には ^{14}C が定量できたが、コラーゲンでは検出できなかった。また、StenhouseとBaxter³⁶⁾は1963-1973年の死亡例を分析し、軟組織の平均滞留時間は6±4年であり、骨コラーゲンについては30年以上とした。骨コラーゲンの結果はともあれ、軟組織の平均滞留時間は長すぎると思われる。

3.5 まとめ

環境中の³Hの挙動の内、HTOについては比較的よく解明されているが、有機型となったOBTの場合は未知の部分が多く、今後の課題となっている。HTOとして放出された³Hの一部がOBTに変換され、それが、HTOより長期に環境中に残留すると思われるが、その変換速度、平均滞留時間、どのような形で残留するのかの解明はまったくといってよいほど進んでいない。これを明らかにするためには³Hが放出されている施設周りでの研究や野外放出実験が望まれるところである。また、過去20年程度の試料が入手できれば、核実験起源の³Hを利用することも可能である。これらの研究が進めば、70年代で見られた見かけのOBTへの³H濃縮の原因も明らかになることが期待できる。

HTやCH₃Tの挙動も不明の点が多い。核融合実験施設で取扱われる量が多いと見られるHTの研究は重要性を増している。環境中ではHTがHTOへ変換されるが、その速度を求める実験は実環境で行われることが望ましい。多くの意味で、野外放出実験の必要性が高まっている。また、施設内ではHTによって汚染した金属表面からの汚染が今後の課題であろう。

参考文献

- 1) International Commission on Radiological Protection. Report of the Task Group on Reference Man. Oxford:Pergamon Press; ICRP Publication 23, 1974.
- 2) International Commission on Radiological Protection. Age-dependent Doses to members of the public from intake of radionuclides:Part1, Annals ICRP, 20, ICRP Publication 56, 1989.
- 3) Bogen, D. C., Henkel, C. A., White, C., Welford, G. A.:Tritium, TID-CONF-710809, 639-646, Messenger Graphics, Phoenix, 1973.
- 4) Bogen, D. C., Welford G.A.:Health Phys. 30, 203-208, 1976.
- 5) Bogen, D. C., Welford G.A., White C.G.:Behavior of Tritium in the Environment, 40 Clemente, G.F., Belloni, P., Di Pietro, S., Santori, G., Santaroni, G.P.: Biological Implications of Radionuclides Released from Nuclear Industries, Vol. II, STI/PUB/522, 257-264, IAEA, Vienna, 1979.
- 6) Belloni, P., Clemente, G.F., Di Pietro, S., Ingrao, G.: Radiat. Protec. Dosi., 4, 109-113, 1983.
- 7) Belloni, P., Clemente, G.F., Di Pietro, S., Ingrao, G.: Radiation protection, European seminar on the risks from tritium exposure, EUR 9065, 51-53, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1984
- 8) Diabate, S., Strack, S. Organically bound tritium, Health Phys., 65, 698-712, 1993.
- 9) Hisamatsu, S., Takizawa, Y., Abe, T., Fallout ^3H ingestion in Akita, Japan. Health Phys., 53, 287-293, 1987.
- 10) Hisamatsu, S., Takizawa, Y., Katsumata, T., Itoh, M., Ueno, K., Sakanoue, M., Further study on fallout ^3H ingestion in Akita, Japan. Health Phys., 57, 565-570, 1989.
- 11) Hisamatsu, S., Takizawa, Y., Itoh, M., Ueno, K., Katsumata, T., Sakanoue, M. Fallout ^3H in human tissue at Akita, Japan. Health Phys. 57, 559-563, 1989
- 12) Hisamatsu, S., Ohmura, T., Takizawa, Y., Inoue, Y., Itoh, M., Ueno, K., Sakanoue, M., Tritium level in Japanese diet and human tissue. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 156, 89-102, 1992.

- 13) Hisamatsu, S., Katsumata, T., Takizawa, Y., Tritium concentration in foods and human tissues: Estimation of mean residence times of organically-bound tritium in costal cartilage and sternum. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 161, 455-463, 1992.
- 14) Hisamatsu, S., Katsumata, T., Takizawa, Y., Tritium concentration in Akita City Diet. *Health Phys.*, 63, 393-397, 1992.
- 15) Hisamatsu, S., Inoue, Y., Takizawa, Y. Tritium concentrations in some European foods. *J. Environ. radioactivity*, 10 251-255, 1989
- 16) Hisamatsu, S., Hsashimoto, T., Takizawa, Y. Further study of tritium concentration in some European foods. *J. Radioanal. Nucl. Letters*, 146, 245-253, 1990.
- 17) Inoue, Y., Iwakura, T. Tritium concentration in Japanese rice. *J. Radiat. Res.*, 31, 311-323, 1990.
- 18) Hisamatsu, S., Katsumata, T., Takizawa, Y. Tritium concentration in unpolished rice. *J. Radiat. Res.*, 32, 389-394, 1991.
- 19) Hisamatsu, S., Inoue, Y., Takizawa, Y. Organically-bound tritium concentration in unhulled rice samples harvested between 1979 to 1991. *J. Radiat. Res.*, 35, 112-115, 1994.
- 20) McFarlane, J.C. Tritium fractionation in plants. *Health Phys.* 16, 9-14, 1976.
- 21) Garland, J.A., Ameen, M. Incorporation of tritium in grain plants. *Health Phys.*, 36, 35-38, 1979.
- 22) Hisamatsu, S., Inoue, Y., Takizawa, ... Tritium concentration of blood samples collected throughout Japan., *Health Phys.* in press.
- 23) Momoshima;N., Okai;T., Kaji, T.; Takashima, Y. Distribution and transformation of various chemical forms of tritium in the environment. *Radiochimica Acta* 54:129-132; 1991.
- 24) Brown, R. M. Hydrology of tritium in the Ottawa valley. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 21, 199-216, 1961.
- 25) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 1: World survey of isotope concentration in precipitation (1953-1963) Vienna:IAEA, Technical reports series No. 96, 1969.

- 26) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 2: World survey of isotope concentration in precipitation (1964-1965) Vienna:IAEA, Technical reports series No. 117, 1970.
- 27) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 3: World survey of isotope concentration in precipitation (1966-1967) Vienna:IAEA, Technical reports series No. 129, 1971.
- 28) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 4: World survey of isotope concentration in precipitation (1968-1969) Vienna:IAEA, Technical reports series No. 147, 1973.
- 29) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 5: World survey of isotope concentration in precipitation (1970-1971) Vienna:IAEA, Technical reports series No. 165, 1975.
- 30) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 6: World survey of isotope concentration in precipitation (1972-1975). Vienna:IAEA, Technical reports series No. 192, 1983.
- 31) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 7: World survey of isotope concentration in precipitation (1976-1979). Vienna:IAEA, Technical reports series No. 226, 1983.
- 32) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 8: World survey of isotope concentration in precipitation (1980-1983). Vienna:IAEA, Technical reports series No. 264, 1986.
- 33) International Atomic Energy Agency. Environmental isotope data No. 9: World survey of isotope concentration in precipitation (1984-1987). Vienna:IAEA, Technical reports series No. 311, 1990.
- 34) Kigoshi, K., Tomioka, Y. Tritium and carbon-14 in the tree rings. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1738-1739, 1961.
- 35) Libby, F., Berger, R., Mead, J. F., Alexander, G. V., Ross, J. F. Replacement rates for human tissue from atmospheric radiocarbon. Science, 146, 1170-1172, 1964.
- 36) Stenhouse, J., Baxter, M. S. Bomb ^{14}C as a biological tracer. Nature, 267, 828-832, 1977.

表3-1 1989-90年に日本各地で採集された血液試料中³H濃度^{2,2)}³H concentration in blood samples collected throughout Japan in 1989-90

Location	³ H concentration (Bq L ⁻¹)		SAR ^b
	FWT	OBT ^a	
Sapporo City	1.9±0.2	1.8±0.3	0.98±0.18
Aomori City	1.4±0.2	1.9±0.3	1.4±0.2
Sendai City	1.6±0.2	1.3±0.2	0.86±0.23
Akita City	1.1±0.2	1.3±0.2	1.1±0.3
Fukushima City	1.3±0.2	1.1±0.2	0.84±0.27
Mito City	1.1±0.2	1.1±0.2	0.93±0.29
Musashino City	1.5±0.2	1.1±0.2	0.70±0.26
Yokohama City	10.±0.3	4.3±0.3	0.42±0.07
Niigata City	1.4±0.2	1.0±0.2	0.73±0.27
Kanazawa City	1.3±0.2	1.4±0.2	1.1±0.2
Nagano City	1.8±0.2	0.73±0.23	0.41±0.34
Seto City	1.5±0.2	0.75±0.23	0.51±0.34
Kyoto City	1.1±0.2	0.96±0.22	0.85±0.29
Osaka City	2.2±0.2	0.88±0.23	0.40±0.28
Tottori City	1.4±0.2	0.64±0.21	0.46±0.37
Hiroshima City	1.7±0.2	0.76±0.21	0.44±0.31
Matuyama City	0.80±0.22	0.68±0.22	0.85±0.42
Chikushino City	0.85±0.21	0.76±0.21	0.90±0.37
Kumamoto City	1.4±0.2	0.90±0.22	0.63±0.28
Kagoshima City	0.74±0.21	0.84±0.21	1.1±0.4
Mean±SD	1.8±2.0	1.2±0.8	0.78±0.28
Excluding Yokohama City	1.4±0.4	1.0±0.4	0.80±0.28

Sign ± indicates 1 SD of counting error.

^a Bq L-combustion water⁻¹^b Specific activity ratio of OBT/FWT

表3-2 1988年に秋田県で生産された糲付き米試料中の³H濃度¹⁸⁾

Tritium concentrations in unpolished rice samples collected in Akita Prefecture in October, 1988

Sample	Water content (%)	³ H (Bq L ⁻¹)		SAR
		FWT	OBT	
AL-1	20.3	1.4±0.2	0.89±0.19	0.62±0.25
AL-2	20.1	1.3±0.2	0.85±0.19	0.66±0.27
T-1	14.4	1.9±0.2	0.71±0.20	0.37±0.29
O-1	20.5	2.0±0.2	1.3 ±0.2	0.64±0.18
O-2	18.6	2.1±0.2	0.94±0.20	0.46±0.23
O-3	19.3	2.0±0.2	1.3 ±0.2	0.67±0.18
O-4	22.9	1.9±0.2	1.1 ±0.2	0.60±0.20
Mean±SD	19.4	1.8±0.3	1.0 ±0.2	0.57±0.12

± indicates counting error.

表3-3 1987-89年にヨーロッパから輸入された食品試料中³H濃度^{15), 16)}

Tritium concentrations in some European foods imported to Japan

Sample	Production country	Import date	Tritium (Bq L ⁻¹)		
			FWT	OBT	SAR
Vegetables					
Endive	Belgium	Feb-87	5.2 ± 0.3	4.6 ± 0.3	0.89 ± 0.08
	Nederland	Sep-88	3.6 ± 0.3	3.4 ± 0.3	0.95 ± 0.11
Shallot	France	Feb-87	0.9 ± 0.3	0.9 ± 0.3	1.1 ± 0.3
		Sep-88	1.0 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.3 ± 0.4
Chicorée et révise	Italy	Feb-87	1.7 ± 0.3	1.9 ± 0.3	1.1 ± 0.3
	Italy	Sep-88	3.4 ± 0.3	3.5 ± 0.3	1.0 ± 0.1
Leek	France	Feb-87	0.84 ± 0.29	0.58 ± 0.29	0.69 ± 0.42
Celery root	France	Feb-87	3.6 ± 0.3	3.6 ± 0.3	1.0 ± 0.1
Cheese					
Camembert	Denmark	Feb-87	2.0 ± 0.3	1.4 ± 0.3	0.73 ± 0.19
	France	Feb-87	2.9 ± 0.3	3.2 ± 0.3	1.1 ± 0.2
	France	Oct-88	2.1 ± 0.3	1.2 ± 0.2	0.6 ± 0.1
	France	Dec-88	3.0 ± 0.3	3.3 ± 0.3	1.1 ± 0.1
	Japan	Feb-87	1.8 ± 0.3	1.6 ± 0.3	0.90 ± 0.23
	Japan	Dec-88	1.3 ± 0.2	1.9 ± 0.2	1.5 ± 0.3
Danish Brie	Denmark	Oct-88	1.6 ± 0.2	2.3 ± 0.2	1.4 ± 0.3
Brie cheese	France	Nov-88	3.3 ± 0.3	4.0 ± 0.3	1.2 ± 0.1
Cheddar	U.K.	Sep-88	1.4 ± 0.2	1.2 ± 0.2	0.9 ± 0.2
Pizza	W.Germany	Nov-88	1.1 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.5 ± 0.4
Edam	Holland	Sep-88	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.1 ± 0.3
Gruyere	Swiss	Dec-88	3.6 ± 0.3	3.3 ± 0.3	0.9 ± 0.1
Samsoem	Denmark	Dec-88	1.4 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.0 ± 0.2
Spaghetti	Italy	Feb-87	0.60 ± 0.27	1.8 ± 0.6	3.0 ± 1.7
	Italy	Mar-87	1.3 ± 0.3	1.4 ± 0.2	1.1 ± 0.3
	Italy	Nov-88	0.1 ± 0.3	0.8 ± 0.2	15.6 ± 75.1
	Italy	Mar-88	-	1.5 ± 0.2	-
Olive oil	Italy	Jun-89	-	0.8 ± 0.2	-
	Italy	Dec-89	-	0.8 ± 0.2	-

FWT free water T, OBT organically-bound T, SAR specific activity ratio of OBT/FWT

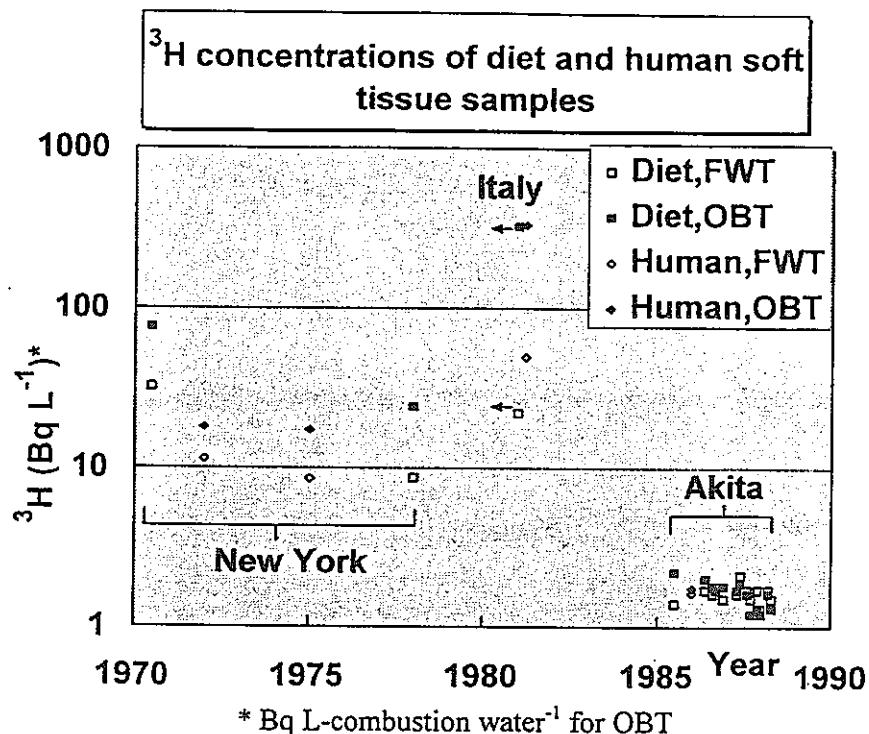


図3-1 これまで発表されている食事・人体組織中の ^3H 濃度^{3)-7), 9)-14)}

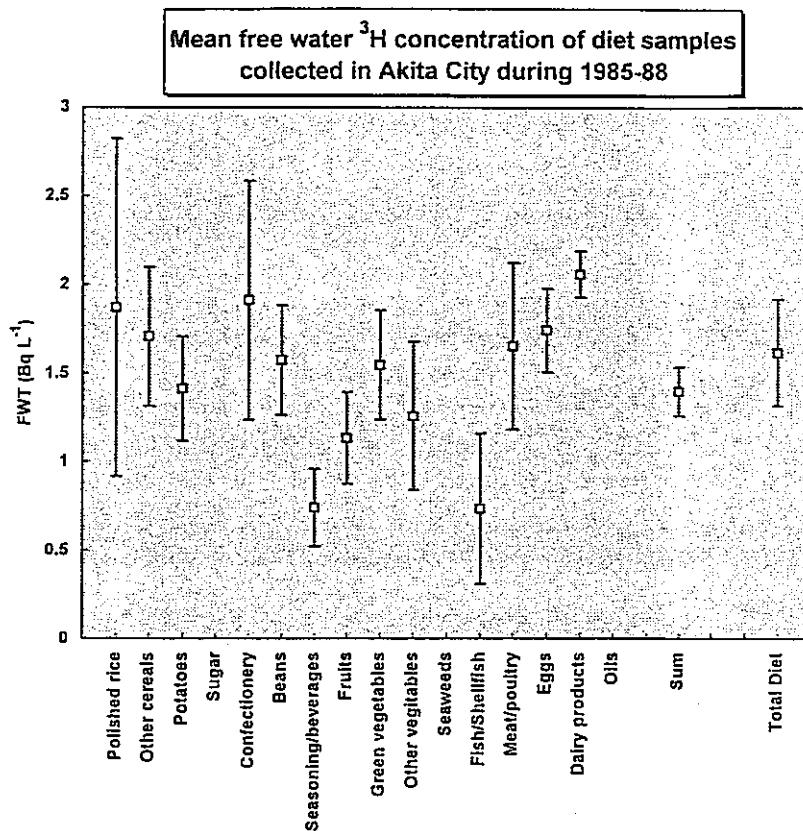


図3-2 秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の自由水 ^3H (FWT) 濃度^{9), 10), 12)-14)}

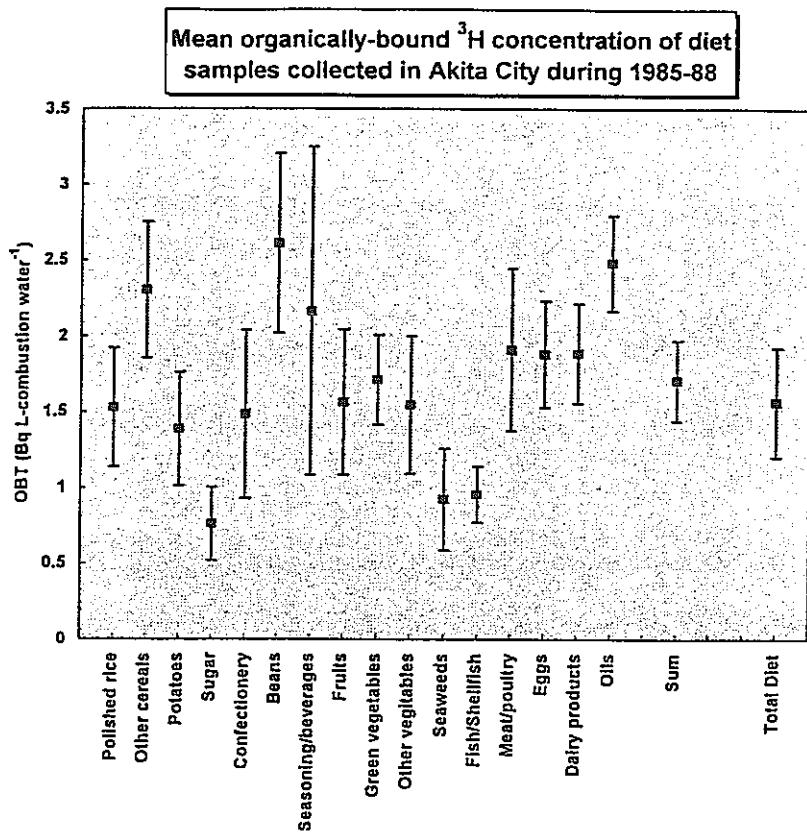


図3-3 秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の有機結合型 ^{3}H (OBT)濃度^{9), 10), 12) - 14)}

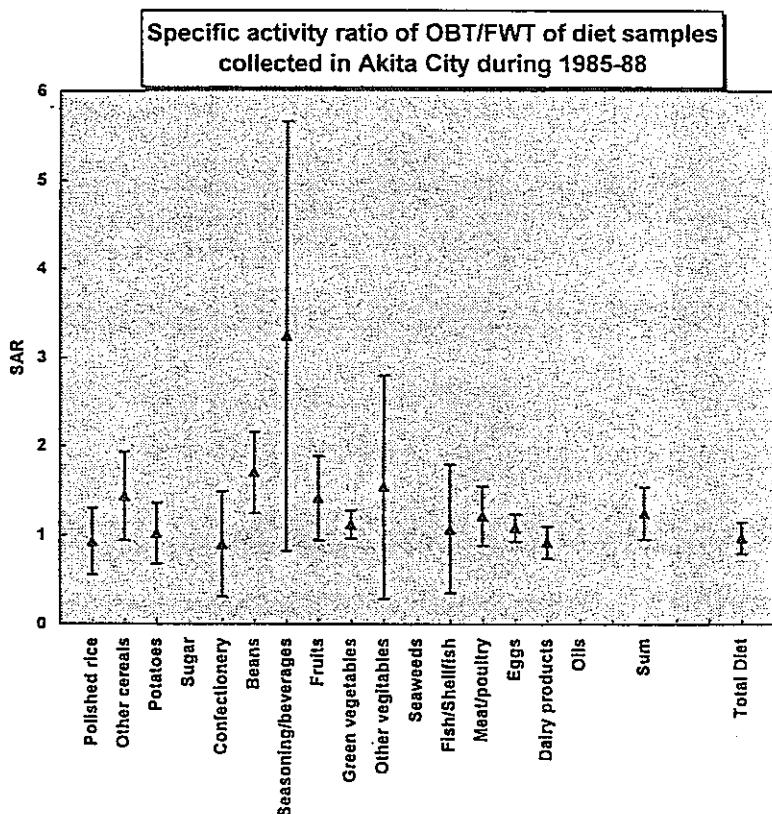


図3-4 秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の有機結合型 ^{3}H ／自由水 ^{3}H の比放射能比 (SAR)^{9), 10), 12) - 14)}

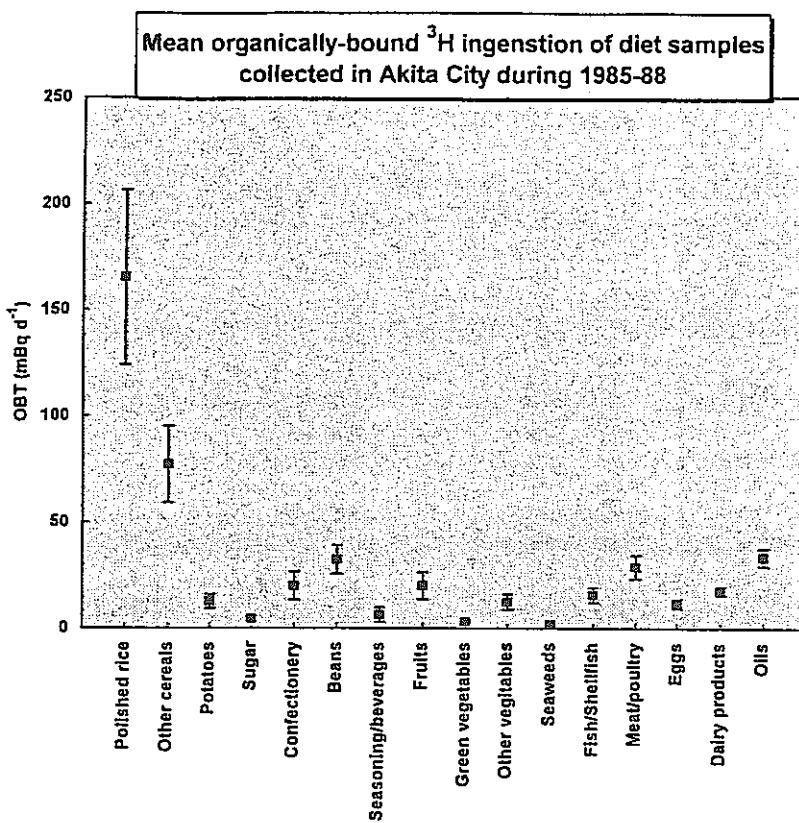


図3-5 秋田市で1985-88年に採取された食品試料中の有機結合型 ${}^3\text{H}$ (OBT)摂取量^{9), 10), 12)-14)}

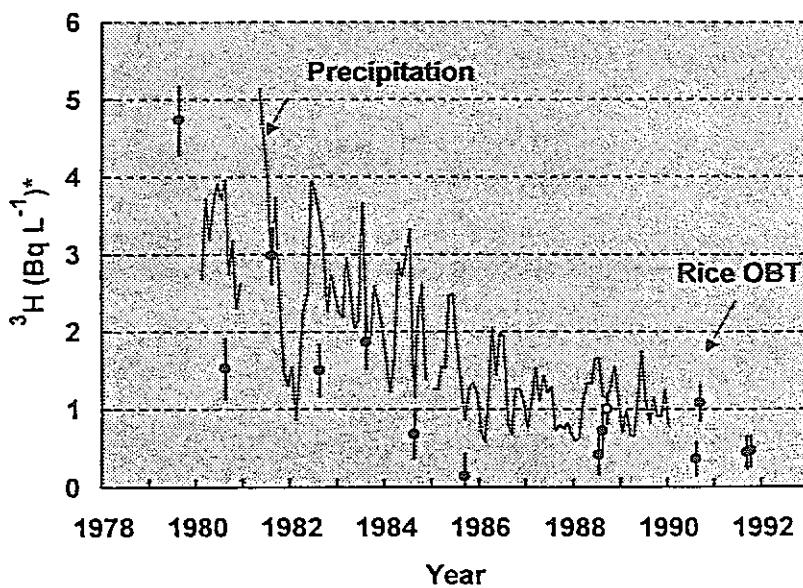


図3-6 秋田県内で1979-91年に生産された糀付き米中の有機結合型 ${}^3\text{H}$ (OBT)濃度¹⁰⁾

FWT concentrations in diet (1985-1987) and human tissue (1986) samples collected in Akita district

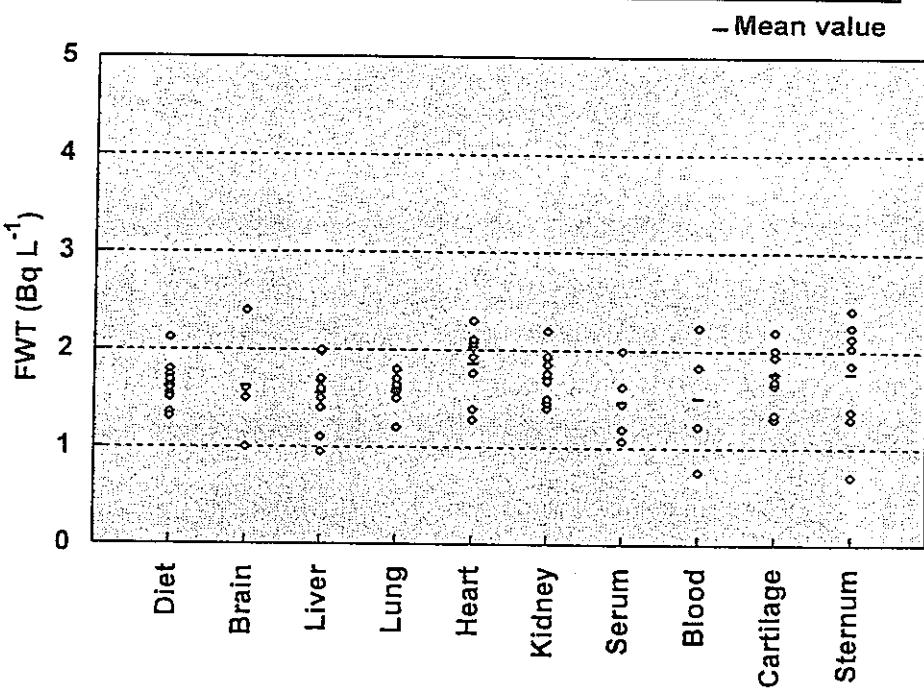


図3-7 秋田県内で1986年に採取された人体組織試料中の自由水³H(FWT)濃度¹¹⁾⁻¹³⁾

OBT concentrations in diet (1985-1987) and human tissue (1986) samples collected in Akita district

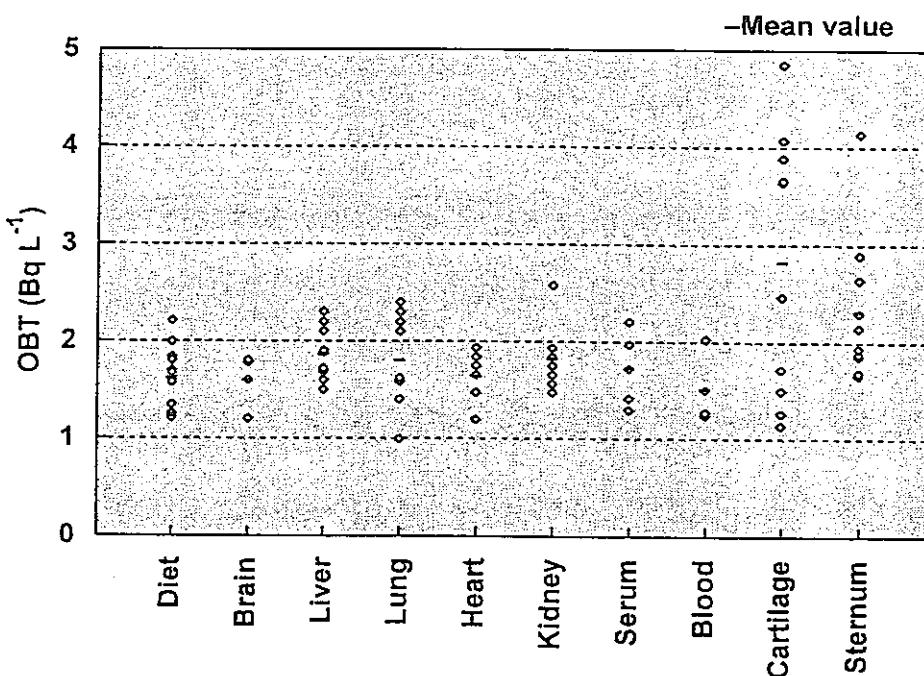
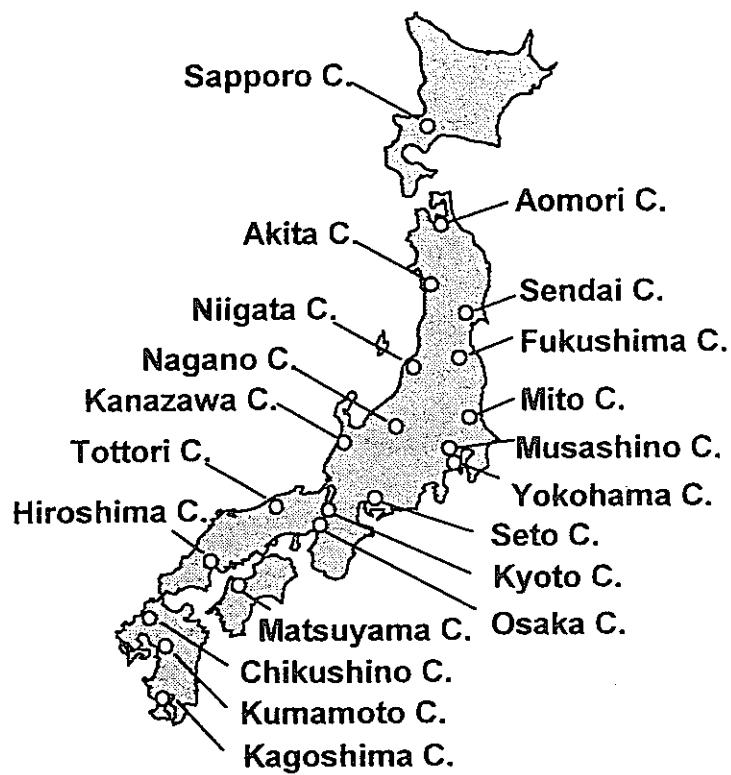


図3-8 秋田県内で1986年に採取された人体組織試料中の有機結合型³H(OBT)濃度¹¹⁾⁻¹³⁾



Sampling locations of blood samples taken in Japan.

図3-9 1989-90年に採取された全血試料の採取地点²²⁾

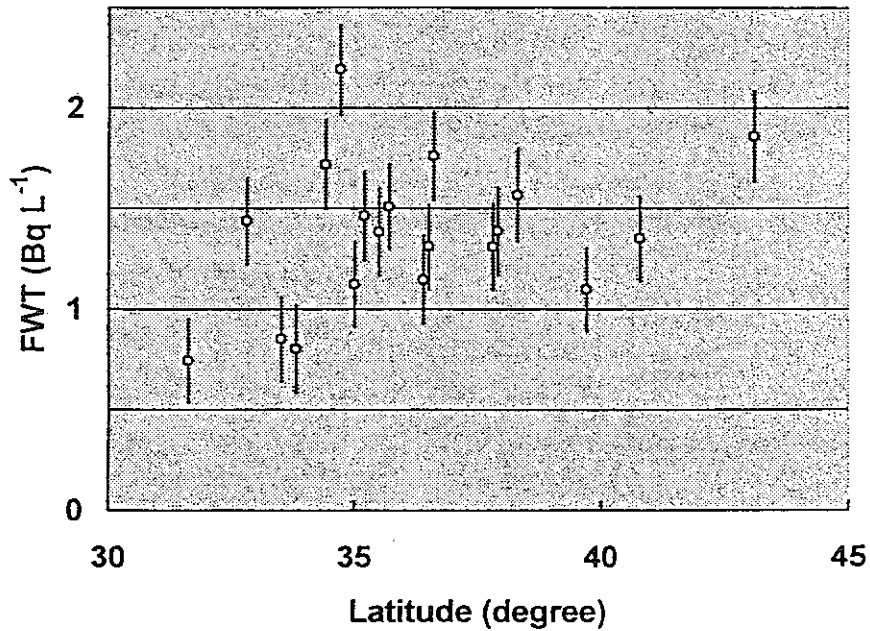


図3-10 全血試料の採取地点と自由水³H(FWT)濃度²²⁾

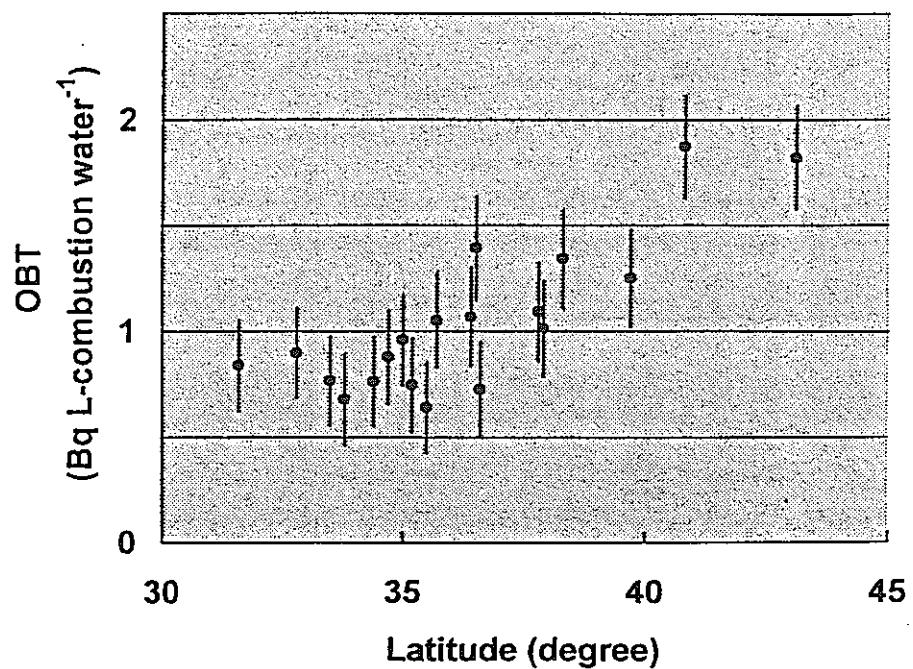


図3-11 全血試料の採取地点と有機結合型³H(OBT)濃度²²⁾

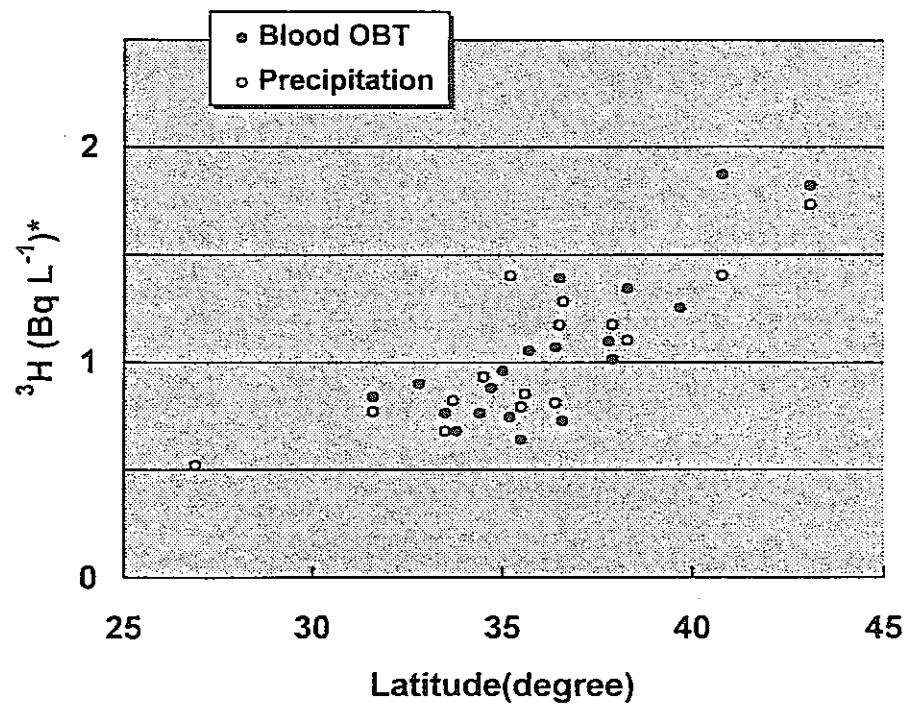


図3-12 1989-90年全血試料の有機結合型³H(OBT)濃度²²⁾および1986-87年降水中³H濃度²³⁾

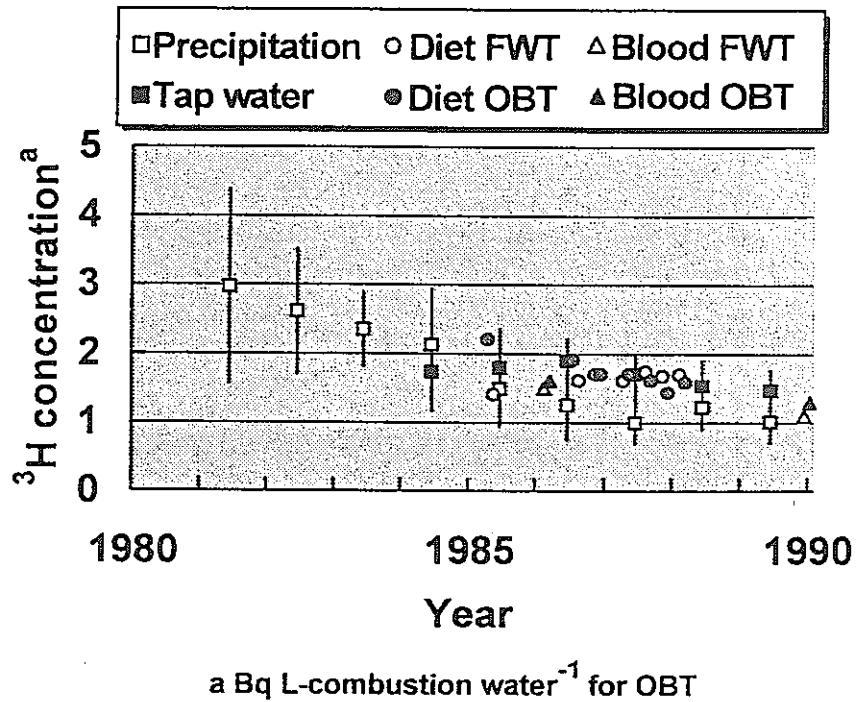


図3-13 最近の秋田県における環境中³H濃度^{3) - 7), 9) - 14), 22)}

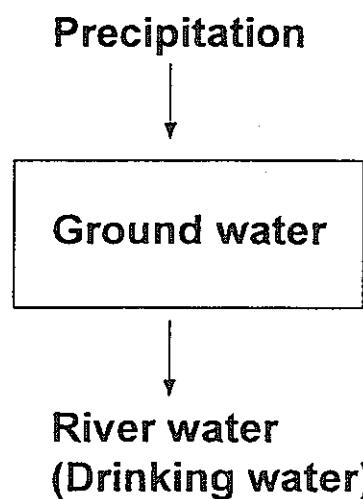


図3-14 河川水のモデル²⁴⁾

Tritium concentration in drinking water estimated from precipitation and tree ring data

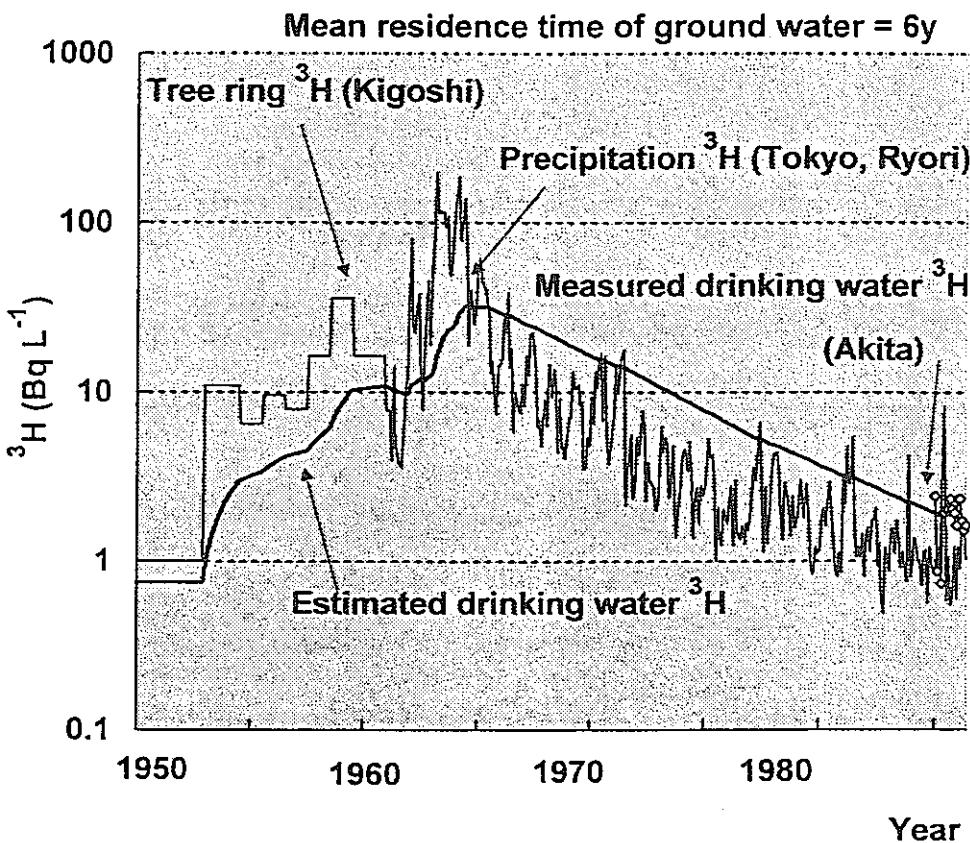


図3-15 降水と年輪のデータを用い、図3-14のモデルで推定した河川水(飲料水)中
 ${}^3\text{H}$ 濃度¹³⁾

Single compartment model of OBT taking into account of the compartment growth

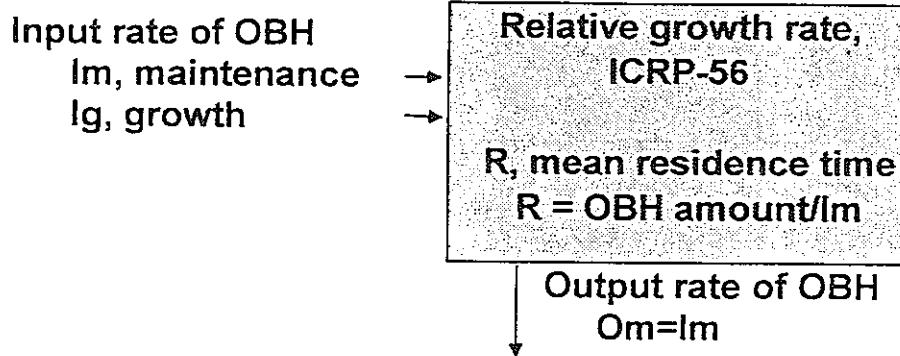


図3-16 成長を考慮した人体組織のコンパートメントモデル¹³⁾

Measured and estimated OBT concentrations in costal cartilage samples as a function of age at the time of death

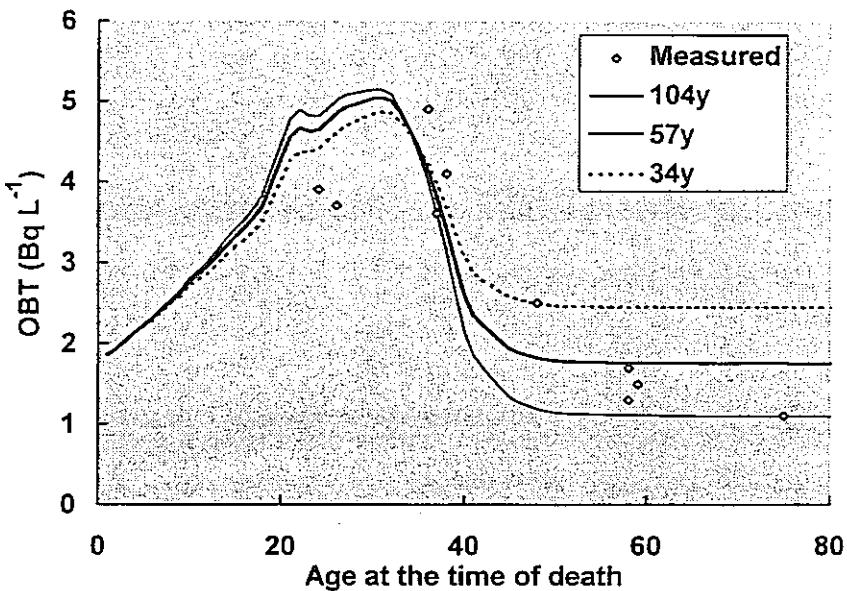


図3-17 死亡時年齢の関数としての肋軟骨中有機結合型³H(OBT)濃度、図3-16のモデルによる推定値と実測値¹³⁾

Measured and estimated OBT concentrations in sternum samples as a function of age at the time of death (1986)

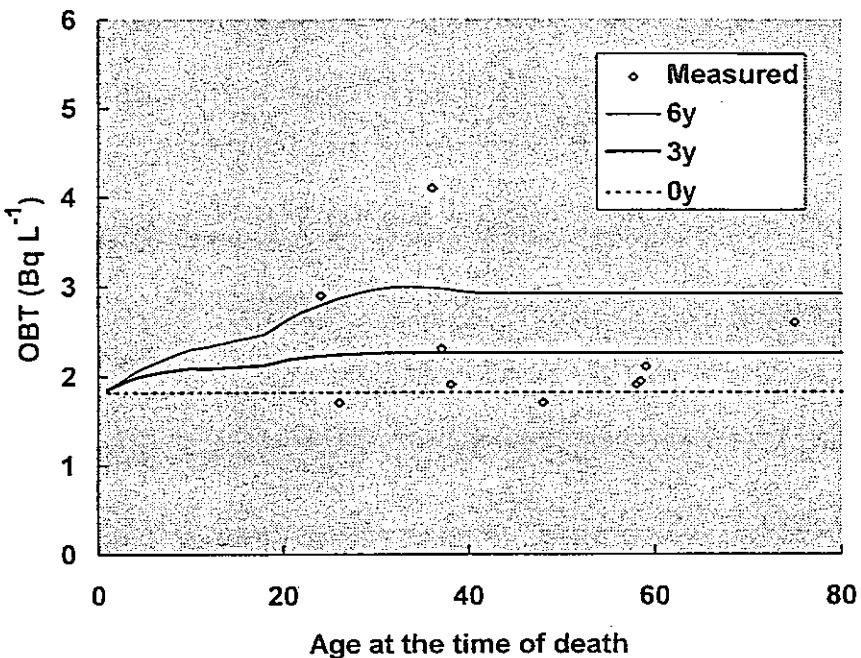


図3-18 死亡時年齢の関数としての胸骨中有機結合型³H(OBT)濃度、図3-16のモデルによる推定値と実測値¹³⁾

4. ICP-MSによる⁹⁹Tcの分析法

4.1 ICP-MSによる海水中の⁹⁹Tcの分析

近年、ICP-MSによる長半減期放射性核種の分析法が研究されているが、ここでは筆者が開発した海水中の⁹⁹Tc分析法について紹介する。図4-1に幾つかの放射性核種について1mBqの放射能とそれに対応する溶液の濃度の関係を示している。ICP-MSによる測定限界を仮に1pg/mlとすると、半減期が10万年以上の放射性核種はICP-MSによる測定が可能と思われる。従って、半減期が21万4千年の⁹⁹TcはICP-MSが適応できることになる。

4.1.1 海水中の⁹⁹Tcの予備濃縮¹⁾

海水中でテクネチウムは過テクネチウム酸イオン(+7価)として存在していると予想されるが、この過テクネチウム酸イオンは化学的物理的反応性が乏しいことから、このままでは回収することは難しい。また、海水中の⁹⁹Tc濃度はきわめて低いため、ICP-MSの検出感度である1pg/mlの測定試料を得るには大量の海水を処理する必要がある。テクネチウムは還元状態の4価では吸着性が増すことから、7価のテクネチウムを還元して4価とし水酸化鉄と共に沈させる方法を考案した。海水1ℓについて鉄100mg(塩化第二鉄)とピロ亜硫酸カリウム1gを加えテクネチウムを還元して、水酸化ナトリウムでpHを9になると水酸化鉄が沈殿するが、テクネチウムは鉄と共に沈する。沈殿を回収して塩酸で溶解して、新しい海水を加え新たにピロ亜硫酸カリウムを加えてテクネチウムを還元し、再び水酸化鉄の沈殿を作りテクネチウムを共沈させる。この操作を繰り返すことにより同じ鉄にテクネチウムを濃縮することができる。

4.1.2 ⁹⁹Tc の分離精製²⁾

ICP-MS測定を行うまでの試料の分離精製過程を図4-2に示す。上に述べた手法で回収した水酸化鉄は塩酸に溶解した後、過酸化水素でテクネチウムを7価に酸化する。酸化的雰囲気で水酸化鉄を沈殿させ大量の鉄を分離する。溶液中に留まっているテクネチウムは5M水酸化ナトリウム溶液系でメチルエチルケトンによる溶媒抽出で有機層に抽出する。有機層を蒸発乾固して1M硝酸に溶解後硝酸型に調製した陰イオン交換樹脂にかける。テクネチウムは強く吸着される。加温した濃硝酸でテクネチウムを溶離した後、さらに陽イオン交換樹脂で精製する。蒸発乾固した溶出液は1M硝酸溶液としてICP-MS測定を行う。

4.1.3 ICP-MSによる⁹⁹Tcの測定

使用したICP-MS（横河、PMS-2000）は同重体を分離することはできないため、 $m/z=99$ にピークを持つ妨害元素は妨害する。表4－1に示すように、ルテニウムには質量数99の同位体が12.7%存在しているため分離する必要がある。溶液のマトリックスが違うとICP-MSのバックグラウンドは大きく異なることが表4－1よりわかる。硝酸が最も少ないバックグラウンドを与えることから、分離精製は硝酸系を中心に組み立てている。プラズマは極めて高温であるにも拘らず、明らかにマトリックスが分解されずに検出されていることが、過塩素酸や硫酸のデータに見られる。モリブデンの水素化物生成による質量数99への混入は観察されなかった。プランク分析の結果を表4－1に合わせて示すが、完全なルテニウムの除去は達成されていない。質量数101の計数値を¹⁰¹Ru 同位体(17%)によるものとして、質量数99の計数値から⁹⁹Tcの計数値に相当する分を差し引く補正を行ったものを括弧の中に示している。補正した計数値はゼロにきわめて近く、上の方法でルテニウムの混入を補正できることがわかる。質量101の計数値から見積もった試薬プランクによるルテニウムの混入は2.6～6.7 pg/ml であった。

4.1.4 沿岸海水中の⁹⁹Tc²⁾

福岡市近郊の九大農学部附属水産実験所で採取した沿岸海水中の⁹⁹Tc濃度を表4－2に示す。処理した海水は1.3～2.7トンで、^{95m}Tcから求めた回収率は約50%であった。濃度は大変低く1.1～7.4 μBq/Lの範囲であり、沿岸海水中の⁹⁹Tc濃度は数 μBq/Lと考えられる。一般環境の⁹⁹Tcは核実験起源であり1960年代の核実験により世界中に広がったが、原子力発電所の使用済み燃料棒中には相当量の⁹⁹Tcが蓄積されており、再処理過程で一部が環境へ放出されている。従って、ヨーロッパのアイルランド海などでは一般環境より数段高い濃度が検出されている。

環境中には長半減期の放射性核種が多数存在しているが、環境中での濃度が高いウランやトリウムは比較的簡単な分離精製を行うことで容易に測定できる。ICP-MSのバックグラウンドは m/z が大きくなるに連れ減少することから環境中の²³⁹Puの測定などは有望である。これまで放射能測定法で行われてきた長半減期放射性核種の分析が今後ICP-MSにとって変わるであろう。

4.2 最新の環境中の⁹⁹Tcの分析法

4.2.1 誘導結合プラズマ質量分析装置（以下ICP-MS）による⁹⁹Tc分析法の進展

⁹⁹Tcに限らずICP-MSによる長半減期放射性核種の分析の利点は、(1)低い検出限界と(2)測定時間の短縮にある。また、問題となるほとんどの長半減期放射性核種の質量数が大きい（例えば、ウラン、トリウム、プルトニウム、ネプツニウムなど）ことがICP-MSの利用による長半減期放射性核種の分析を有利なものとしている³⁾。すなわち、ICP-MSのバックグラウンドは高質量数領域になるほど低くなるので、長半減期放射性核種は相対的に低いバックグラウンドで測定できることになるし、これらの長半減期放射性核種には測定を妨害する同位体がほとんど存在しないことも有利な点である。しかし、質量数が99であるテクネチウムをICP-MSで分析する場合、同じ質量数99をもつルテニウムの安定同位体(12.7%)が存在していることが問題となる。同重体を分離して測定できない現状のICP-MSを利用する限りは、ルテニウムの分離精製を行い測定試料への混入をできるだけ低く押さえなければならない。特に⁹⁹Tcのレベルが低い一般環境試料の分析では極微量のルテニウムの混入も大きな誤差をもたらすであろう。従って、ICP-MSによる⁹⁹Tcの分析法に関するこれまでの論文もテクネチウムとルテニウムの化学分離に多くの努力を払っている。

⁹⁹Tcは低エネルギーの純ベータ線放出核種であるため、ベータ線測定で定量しようとすれば、ベータ線を放出する不純物の測定試料への混入は測定を妨害する。ガンマ線やアルファ線の場合と異なりエネルギー弁別ができないベータ線測定では、あらかじめ放射化学分析で不純物を分離することが必要である。従来のβ線測定による⁹⁹Tcの分析では放射性のルテニウムが問題であった。これはルテニウムには比較的半減期の長い¹⁰⁶Ruなどの核種があることと、ルテニウムとテクネチウムは同族元素であるため分離が難しいことが理由であった。従って、ベータ線測定による⁹⁹Tcの分析では安定ルテニウムをキャリアーとして添加して放射性ルテニウムの分離を行っている場合が多い。しかし、ICP-MSによる⁹⁹Tcの分析ではルテニウムの存在自体が問題となるところが、従来のベータ線による測定と大きく異なる点である。しかし、ICP-MSによる⁹⁹Tcの分析法の開発に当たっては、ベータ線測定のために検討された様々な放射性ルテニウムの分離法が参考になっている。

以下、最近報告されているICP-MSによる環境中の⁹⁹Tcの分析法を紹介する。一般環境中の⁹⁹Tcは1950年代から60年代前半に行われた大気圏内核実験のフォールアウト起源のものと、核燃料再処理に伴い環境へ放出されたものがある。これまでの報告を概観すると、再処理施設から放出された⁹⁹Tcの影響を受けた比較的高い環境レベルを対象にしたものと、

核実験のフォールアウトレベルを対象にしたものがある。

Ihsanullahと East^{4), 5)}（スコットランド大学）は Sellafield 核燃料再処理施設周辺のモニタリングを目的とした分析法を報告している。分析対象試料は生物、海水、土壤であるが、それぞれ前処理を行った後、溶媒抽出法とイオン交換法を組み合わせた分析法で精製を行っている。かれらはルテニウム分離を目的とした溶媒抽出について検討を加え、H₂SO₄-NaOCl系で加熱後、CCl₄による溶媒抽出、H₂SO₄-HCl系でのシクロヘキサンによる溶媒抽出、H₂SO₄系からのTIOA- キシレンによる溶媒抽出を組み合わせたルテニウム除去のステップを提案している。そして英国で採取した海藻中の⁹⁹Tc濃度を報告している。しかし、一般環境試料中の⁹⁹Tcについては単に検出限界を示すに留まっている。

英国 Harwell研究所のNicholsonら⁶⁾は Sellafield核燃料再処理施設周辺のモニタリングを目的とした分析法を報告している。土壤は50 gまで、水試料は25 lまでを対象としている。彼らはTBPとMEKによる溶媒抽出を行って試料を精製している。提案した分析法に基づいて試料を処理したときの ICP-MSにおけるバックグラウンドピークを論じているが、具体的な測定データの記載はない。

一般環境のテクネチウムの ICP-MSによる分析は日本の研究者によって精力的に行われ報告されている。

動燃のグループ⁷⁾は ICP-MSによる⁹⁹Tc、²³⁹⁺²⁴⁰Pu、²³⁷Npの分析法を報告している。⁹⁹Tc分析のためのルテニウム分離について検討を加え、H₂SO₄+HF系からのTBP-キシレン溶媒抽出、陰イオン交換、K₂CO₃系からのシクロヘキサンによる溶媒抽出を提案している。わが国で採取した土壤についてICP-MSと従来の分析法により深度分布を求めているが、両方法の結果は良く一致している。従来のベータ線測定では検出限界以下の低濃度の試料部分についてもICP-MSは精度良い結果を与えた。

筑波大学のグループ^{8), 9)}は土壤試料中の長半減期放射性核種の分析法を報告している。テクネチウムは灰化した土壤試料から酸抽出、陰イオン交換、K₂CO₃系からのシクロヘキサンによる溶媒抽出で精製してICP-MSを行う。福井県の土壤についてICP-MS法とLSC法で比較を行い一致した結果を得ている。また、英国のSellafield核燃料再処理施設周辺の土壤について分析を行った。

放医研のグループ¹⁰⁾は土壤試料中の⁹⁹Tc分析法を報告している。土壤中からテクネチウムを回収する方法として電気炉を使用した高温加熱法を提案している。あらかじめ500度で1時間処理した土壤試料を、引き続き酸素気流中で950度で3時間加熱しテクネチウ

ムをTc₂O₇として昇華させ、アルカリ溶液に回収している。そしてシクロヘキサノンによる溶媒抽出で精製後、ICP-MS測定を行っている。秋田県と茨城県で採取した土壌について⁹⁹Tc濃度を報告している。

九州大学のグループ²⁾は一般海水中の⁹⁹Tcの分析法を提案している。海水中でTcO₄⁻で存在するテクネチウムをK₂S₂O₈で還元する。そして共沈剤として加えた鉄をpH 9で水酸化鉄として沈殿させ回収している。その後、MEKによる溶媒抽出、陰イオン交換、陽イオン交換で精製してICP-MSを行う。わが国沿岸海水中の⁹⁹Tc濃度について報告している。

4.2.2 ICP-MSによる⁹⁹Tc分析の感度と検出限界

ICP-MSにおける検出限界は研究者によって異なる定義のもとで用いられているようで、論文中で単に検出限界と表現されている場合でも単純に比較することはできないと思われる。

⁹⁹Tc分析に利用されている一般のICP-MSはほとんど四重極型であるが、Kim ら¹¹⁾は二重収束型のICP-MSの利用による長半減期放射性核種の高感度検出について報告している。二重収束型のICP-MSでは分子種などに起因するスペクトルの重なり合いによる干渉現象を避け、それらに起因するフォトンが検出器に到達する可能性を無くすため長い複雑なイオンパスを設けている。従って、バックグラウンドの大幅な低下が期待される。また、より多くの試料をプラズマ中に導入するため超音波ネブライザを利用すれば検出限界を下げることができる。彼らは⁹⁹Tcの検出限界について、二重収束型の ICP-MSを使用した場合、0.23 pg/ml(0.14 mBq/ml)と報告している。そして超音波ネブライザを併用すると、0.008 pg/ml(0.005 mBq/ml)まで検出限界が下がることを報告している。

Momoshima ら²⁾はICP-MSにおける検出限界を次の式で表している。

$$\text{検出限界} = \frac{K \cdot \sqrt{BG \cdot T}}{(A - BG) \cdot T} \cdot C$$

ここで、

BG はバックグラウンド計数率 (cps)

A は濃度 C (例えばpg/ml, Bq/ml) のスタンダード試料を測定したときの計数率 (cps)。

Tは測定時間 (s)。

Kは信頼限界を決める係数。

この式によると検出限界はバックグラウンド、測定時間及び検出感度で変わることになる。検出感度は機器の調整で日毎に変わりうるものであり、また、バックグラウンドは機器の使用歴の影響を受ける。例えば、連続で試料を測定する場合、濃度の高い試料や精製の悪い試料を測定した直後にはバックグラウンドが上昇することがある。横河のICP-MS (PMS-2000)で超音波ネブライザなしで⁹⁹Tcを測定した場合、BG=3.8cps、0.98mBq/mlの⁹⁹Tcの測定感度がA=20cps、そしてT=200秒とした場合、K=3で得られる検出限界は0.024mBq/mlとなる。

Sumiyaら¹²⁾は横河のICP-MS(PMS-2000)で超音波ネブライザ付きの場合の検出限界について触れているが、⁹⁹Tcは0.0021mBq/mlである。検出限界の定義の詳細については不明である。

参考文献

- 1) N. Momoshima, I. Eto, M. Sayad, and Y. Takashima ; Concentration of ^{99}Tc in Seawater by Coprecipitation with Iron Hydroxide, Radioisotopes, 40, 17 (1991).
- 2) N. Momoshima, M. Sayad, and Y. Takashima ; Analytical Procedure for Technetium-99 in Seawater by ICP-MS, Radiochim. Acta, 63, 73 (1993).
- 3) 五十嵐康人 ; 長半減期放射性核種とICP質量分析、ぶんせき、3、174、(1993).
- 4) Ihsanullah, and B. W. East ; A procedure for the determination of ^{99}Tc in environmental samples by ICP-MS, Appl. Plasma Source Mass Spectrom., 48(1991)
- 5) Ihsanullah, and B. W. East ; The determination of ^{99}Tc by ICP-MS in samples collected near nuclear installations, Appl. Plasma Source Mass Spectrom., 59 (1991).
- 6) S. Nicholson, T. W. Sanders, and L. M. Blaine ; The determination of low levels of ^{99}Tc in environmental samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, Sci. Total Environ., 130-131, 275 (1993).
- 7) S. Morita, K. Tobita, and M. Kurabayashi ; Determination of Technetium-99 in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Radiochim. Acta, 63, 63 (1993).
- 8) C.-K. Kim, S. Morita, R. Seki, Y. Takaku, N. Ikeda, and D. J. Assinder ; Distribution and Behavior of ^{99}Tc , ^{237}Np , $^{239}, 240\text{Pu}$ and ^{241}Am in the Coastal and Estuarine Sediments of the Irish Sea, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 156, 201 (1992).
- 9) S. Morita, C. K. Kim, Y. Takaku, R. Seki, and N. Ikeda ; Determination of technetium-99 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, Appl. Radiat. Isot., 42, 531 (1991).
- 10) K. Tagami, and S. Uchida ; Separation Procedure for the Determination of Technetium-99 in Soil by ICP-MS, Radiochim. Acta, 63, 5 (1993).
- 11) C.-K. Kim, R. Seki, S. Morita, Y. Takaku, Y. Igarashi, and M. Yamamoto ; Application of a High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer to the Measurement of Long-lived Radionuclides, J. Anal. At. Spectrom., 6, 205 (1991).

- 12) S. Sumiya, S. Morita, K. Tobita, and M. Kurabayashi ; Determination of technetium-99 and neptinium-237 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 177, 149 (1994).

表4—1 ルテニウムとモリブデンの同位体存在比(%)とICP-MSでの
各種酸溶液と試薬プランク(cps)

m/z	97	98	99	100	101
同位体存在比(%)					
Ru	-	1.9	12.7	12.6	17.0
Mo	9.6	24.1	-	9.6	-
1N HNO ₃	24.9	13.9	3.0	8.0	2.8
1N HCl	141.8	125.1	18.3	69.0	23.8
1N HClO ₄	36.7	26.3	21.9	25023.4	6872.0
1N H ₂ SO ₄	203.1	12130.6	780.8	774.9	38.1
試薬プランク	660.8	1720.1	10.7 (-0.7)	733.9	15.2
試薬プランク	1009.1	2629.3	5.3 (0.9)	1092.1	5.9

表4—2 福岡市近郊の沿岸海水中の⁹⁹Tc濃度

試料名	採取日	濃度 μBq/L	試料量 L	回収率
				%
TSU93-1	Jan. 27- 29	7.4 ±2.1	1390	52.2±1.1
TSU93-2	Jan. 27- 29	1.1 ±0.6	1390	44.0±0.8
TSU93-3	Feb. 1-8	3.3 ±1.0	2750	47.1±1.0
TSU93-4	Feb. 1-8	1.1 ±0.3	2750	54.7±0.9

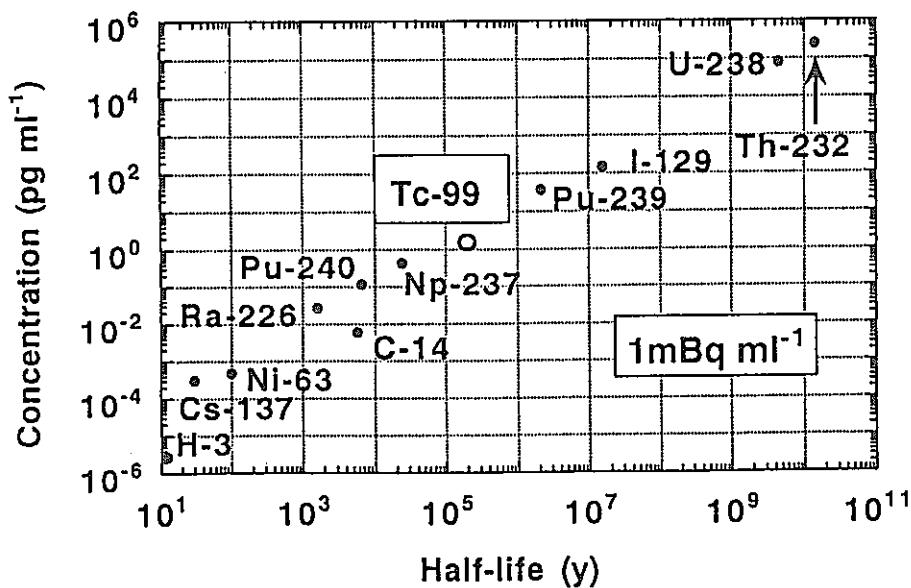


図4-1 様々な長寿命放射性核種の $1\text{mBq}/\text{ml}$ に相当する濃度

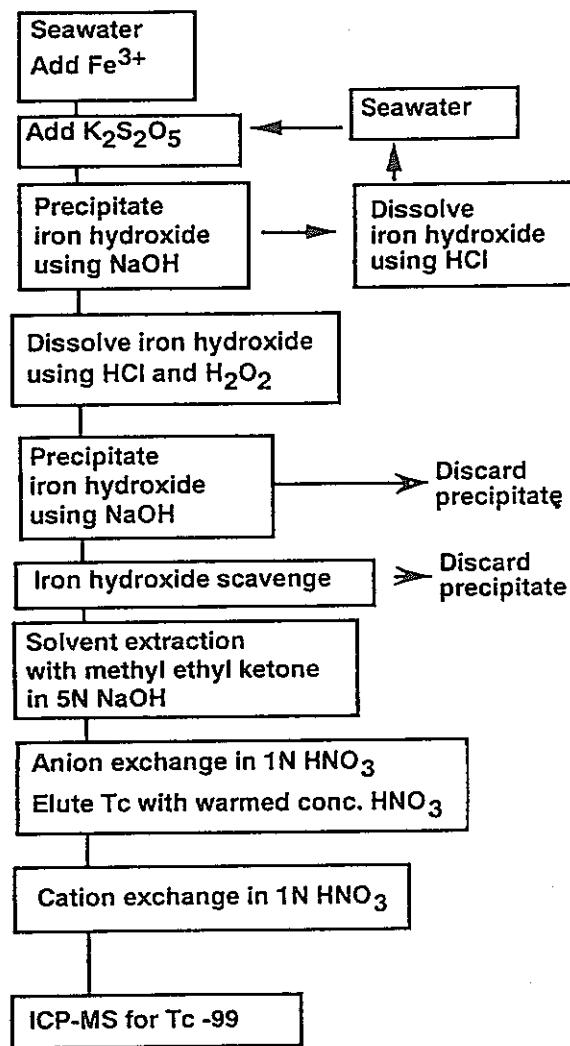


図4-2 海水中の ^{99}Tc の分析法

5. 高分解能ICP-MSによる極微量 ^{237}Np の定量

5.1 測定法

長寿命放射性核種の測定においては、放射能測定よりも原子数を直接測定する方が感度よく検出できる。 ^{237}Np は半減期が 2.14×10^6 年と非常に長く、また一般環境のレベルが極めて低いためにこのような方法での測定に最適である。原子数を直接測定する方法としては、従来より表面電離型質量分析法 (TIMS)¹⁾ が主流を占めてきたが、近年プラズマをイオン源とする誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) も注目されるようになり、高感度多元分析が可能な方法として利用が急速に進んでいる²⁾⁻⁶⁾。

ここでは質量分析部に従来より普及している四重極型のものではなくて、高い分解能を持つ二重収束型の装置をもつ高分解能ICP-MS (以後 HR-ICP-MSと略す: 図5-1) による一般環境土壤中の微量 ^{237}Np の測定を試みた結果を記す⁷⁾。

一般環境で検出できる ^{237}Np は、そのほとんどすべてが大気圏内核実験からのフォールアウトに由来する。現在、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ との放射能比で 0.3%程度存在している。国内の表層土壤中の $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 濃度は広域的にも局地的にも大きく変動(0.1~1 Bq/kg・dry)するが、仮に $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 濃度を0.5 Bq/kg・dryと仮定すると、 ^{237}Np 濃度は1.5 mBq/kg・dry(0.5 Bq/kg・dry × 0.003)と推定できる。 α 線スペクトロメトリでの検出限界は化学收率を70%、測定器の幾可効率を30%、測定時間を10,000分とすると、約0.1mBq(全計数≈10カウント)となる。従って、0.5 Bq/kg・dry の $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ を含む土壤中の ^{237}Np を測定(測定誤差30%)する場合には少なくとも70g、安全側をとると≈100gは必要になる。

一方、HR-ICP-MSで測定する場合には、どのようになるだろうか。一般環境中には質量数237の核種は ^{237}Np のみなので、同重体によるスペクトルの直接干渉はない。間接的な干渉として MO^+ MOH^+ MH^+ ArM^+ などのpolyatomic ionによる干渉が考えられるが、HR-ICP-MSではこのようなイオンからの妨害を極力押さえている。最も注意を要する問題点は、環境中に ^{237}Np と比べて放射能レベルで約 2.5×10^4 倍(原子数比で約 5×10^6 倍)多く存在している ^{238}U (約37 Bq/kg・dry)が、NpとUとの化学分離が不充分であると測定時に質量数238から質量数237へのピークテーリングが生じる可能性である。 ^{237}Np を測定する際には、主としてマトリックス効果を極力少なくするために化学分離は必須であり、最終測定溶液(通常1M HNO₃溶液がよく用いられる)中の全金属イオン濃度を100 ppt以下に押さえる必要がある。 ^{237}Np の1 pgは放射能で表わすと0.026 mBqである。

HR-ICP-MS で²³⁷Npを測定する場合、まず始めに²³⁷Npの検量線を作製する必要がある。今回はUやTh測定に用いたのとほぼ同じ条件（表5-1）下で、超音波ネブライザーを使用することにした。用いた²³⁷Npの標準溶液(1M HNO₃)は実際の²³⁷Np分析で期待される0.01~1.0 pg/ml濃度範囲を選んだ。図5-2に得た検量線を示す。用いた²³⁷Npの濃度範囲で直線性が得られ、しかも0点を通ることを確認した。検量線からは、少なくとも測定した0.01 pg/mlまで測定が可能であるが、4回測定で±15%以内の精度での測定が可能なレベルは0.025pg/ml程度と見積もられる。HR-ICP-MSで測定する際の試料溶液の容量は、今回便宜上20mlに調整することにした。従って、化学分析の収率を80%（これまでの分析で80%以上を確認）とすると、用いる試料中の全²³⁷Np必要量は $0.025 \text{ pg/ml} \times 20 \text{ ml} \times 0.026 \text{ mBq/pg} \times 1/0.8 = 0.016 \text{ mBq}$ となる。上記したα線スペクトロメトリと比較すると、HR-ICP-MSでは10gで測定可能になる。以上のこと踏まえて実際の環境試料、主として土壌中の²³⁷Np分析法を検討した。

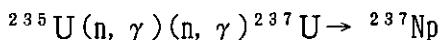
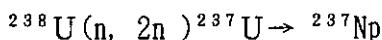
Np分析法については、すでにα線スペクトロメトリ用に開発した分析法がある⁸⁾。この分析、測定法については、幾つかの標準試料を通してクロスチェックを行い、良好な結果を得ている。特にUの除去に注意が払われており、Uの除染係数(DF)は>10⁶である。図5-3にその分析法を示す。今回この分析法を図中に示すように Scheme I、IIおよびIIIに分けてその簡略化を試みた。実験にあたっては、マトリックス効果なども検討するために実際の環境試料、土壌を用いることが最良であると考えた。ここでは、²³⁷Np濃度既知の標準土壌試料の入手が困難（市販されていない）なので、α線スペクトロメトリーで測定した濃度既知の一般環境土壌を用いることにした。その試料の²³⁷Np 濃度は $2.4 \pm 0.7 \text{ mBq/kg} \cdot \text{dry}$ ($92 \pm 27 \text{ pg/kg} \cdot \text{dry}$)である。

図5-4に Scheme II および III で分析・測定した結果を示す。Scheme II で得た²³⁷Np 濃度はα線スペクトロメトリで得た結果とよく一致している。しかし、最も簡略化したScheme IIIでは2倍以上の高い²³⁷Np濃度が得られた。同時に測定した²³⁷Npと²³⁸Uのイオンカウントに着目すると Scheme II での ²³⁸U/²³⁷Np比は1000以下であり、Scheme IIIでのその比は4000~6000になっている。このようなことから²³⁷Npを測定する際には、少なくとも²³⁸U/²³⁷Npカウント比を1000以下に低減する必要があることが明らかになった。Scheme I を用いた結果は、α線スペクトロメトリともよく一致し、²³⁸U/²³⁷Npカウント比が10~30までに下がった。以上のような実験から、この HR-ICP-MS では ²³⁸U/²³⁷Npカウント比で1000以下にUを除去する必要があり、Scheme II で10g前後の試料から²³⁷Np測定が充分可能であることが

わかった。今回は、 ^{237}Np と同時に $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ を α 線スペクトロメトリで逐次的に化学分離して測定することを考え、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ を精度よく測定するために試料を40g前後用いることにし、念のため Scheme Iで分析を実施した。

5.2 応用

一般環境中での ^{237}Np の挙動をより詳細に研究するためには、 $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ に対して測定されてきたような降下量の情報が必要である。大気圏内核実験由来のフォールアウトからの $^{237}\text{Np}/^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 放射能比などを一定と見なしうるだろうか。 ^{237}Np は ^{235}U や ^{239}Pu の核分裂爆弾よりも水素爆弾とも呼ばれる核融合爆弾によって多く生成されると考えられている。その主な核反応は以下のとおりである。



核融合爆弾時における ^{238}U に対する($\text{n}, 2\text{n}$)/(n, γ)反応比は0.5～1と推定されている。その他に ^{241}Pu , ^{241}Am を経由して生ずる微量の ^{237}Np がある。現在その寄与は非常に少なく0.05%程度と評価されているが、長期的に見ればすべて ^{237}Np に壊変してしまう。 ^{237}Np の蓄積量の時間的変動を扱ったデータが唯一 Holmら⁹⁾によって報告されている。彼らは北欧でトナカイが主食とするlichenについて、1961～1979年間に採取した年代別の試料中の ^{237}Np を $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ などと共に測定した。その結果を図5-5に示す。期待されるように最高濃度はフォールアウト降下量がピークの1965～1966年に見い出された。 $^{237}\text{Np}/^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 放射能比は、0.0015～0.004の範囲で変動し、平均値は0.0027±0.004であった。

今回は国内の秋田、新潟、石川で1959～1989年に採取した深さ12～16cmの年代別水田土壤中の ^{237}Np をできるだけ正確に測定し、蓄積量の時間的変動の検討を試みた。前述したように試料はすべて40g前後用い、Scheme IでNpを化学分離・精製し、HR-ICP-MSで測定を行った。すべての試料で80%以上のNpの化学収率を得た。測定した結果を表5-2に示す。図5-6にそれらの濃度に対しての経年変化を示した。excess ^{210}Pb 量は、土壤の違いや攪拌状況を評価するために測定した。以下主な結果を示す。

- (1) すべての年代別試料で ^{237}Np を検出した。1959～1989年に採取した土壤試料中の ^{237}Np 蓄積量は、秋田、新潟、石川でそれぞれ 81～239、89～499、112～437mBq/m² であった。これら地域別の ^{237}Np 蓄積量の違いは、主に降水量の違いによって説明できる。秋田、新潟、石川での過去30年間の年平均降水量はそれぞれ 1787, 2949, 2645mmである。

- (2) ^{237}Np 蓄積量のピークは、いずれの地点においても1967年試料に見い出された。それ以後は漸減している(図5-7)。
- (3) $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能は1959年試料で最も低い値 0.0015 ~ 0.0024示し、それ以後、急激に上昇(0.003 ~ 0.004)し、1967年以後漸減している(図5-7)。
- (4) 1952~1958年と1961~1962年の2つの期間に大気圏核実験が多く実施されたことを考慮し、1959年と1967年採取試料のデータを用いて、前者と後者の期間中の $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 比の推定を試みた。その結果前期間のその比は 0.0020 ± 0.0005 で、後期での値 0.0036 ± 0.0007 よりも多少低いことがわかった。
- (5) $^{239, 240}\text{Pu}$ 降下量が明らかな秋田において、今回得た ^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$ および ^{137}Cs データと、それぞれの核種の降下量を組み合わせた簡便なモデル計算より、土壤中でのこれら核種の滞留時間の推定を試みた。その結果、 ^{237}Np は $^{239, 240}\text{Pu}$ や ^{137}Cs に比べて易動性であることがわかった(図5-8)。

このように最近の ^{237}Np 分析は、放射能を測定するよりも原子数を測定する方向に移りつつあり、今回用いた高分解能のICP-MSのみならず、通常の四重極型のICP-MSでも充分精度よく測定できることが幾つかの機関から報告されている。

最後に α 線スペクトロメトリで、一般環境試料の ^{237}Np 測定した例として、福井県三方五湖の堆積物コア試料に応用した結果(図5-9~12)を参考のため付記しておく¹⁰⁾。比較的浅い湖や沿岸の堆積物は、放出された放射性核種のリザーバとして非常に重要視されている。今回は、水質の異なる湖(淡水、汽水、海水)が比較的狭い範囲で存在する福井県三方五湖および丹生湾(図5-9)で堆積物コア試料を採取し、環境条件(主に水質)の違いが ^{237}Np の湖(海)底への沈積挙動にどのような影響を与えるかをPu同位体、 ^{241}Am との比較により検討した。まず非破壊 γ 線スペクトロメトリで ^{137}Cs および ^{210}Pb (堆積速度の評価)を定量し、その後試料50~100 gを用い、 ^{239}Np , ^{238}Pu , ^{243}Am トレーサを加え、図5-3のScheme Iに示す方法で逐次 Np、Pu、Amを分離・精製し、 α 線スペクトロメトリにより ^{237}Np , ^{238}Pu , $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{241}Am を定量した。また、 ^{241}Am の親核種 ^{241}Pu も液体シンチレーションカウンタで測定した。図5-10にこれら核種の深度分布の測定例として菅湖の結果を示す。図5-11と図5-12に深度分布から求めた各核種の蓄積量とそれらの放射能比をそれぞれ示す。以下主な結果を示す。

- (1) すべての湖や丹生湾の堆積物において ^{237}Np を検出し、その深度分布は $^{239, 240}\text{Pu}$ とよく類似している。 $^{237}\text{Np}/^{239, 240}\text{Pu}$ 放射能比は淡水の三方湖では 2.9×10^{-3} で、他の塩水湖

や丹生湾では陸上の値 $(2.7 \sim 4.0) \times 10^{-3}$ の $1/3 \sim 1/4$ の $(1.0 \sim 1.5) \times 10^{-3}$ であった。この低い放射能は、NpがPuに比べて堆積物に移行しにくいことを示唆しているものと考えられる。一方、三方五湖の高い値は、河川から流入する土壌の影響を強く受けているものと思われる。

(2) $^{241}\text{Am}/^{239}, ^{240}\text{Pu}, ^{238}\text{Pu}/^{239}, ^{240}\text{Pu}, ^{241}\text{Pu}/^{239}, ^{240}\text{Pu}$ 放射能比はそれぞれ土壌で見い出されてきた値とほぼ等しく、PuやAmはこのような湖や湾では水質に無関係にそのほとんどが堆積物に移行していることがわかる。

参考文献

- 1) D. W. Efurd, G. W. Knobeloch, R. E. Perrin, D. W. Barr, An estimate of ^{237}Np production during atmospheric testing, *Health Phys.*, 47, 186 (1984).
- 2) S. K. Kim, R. Riki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto, Application of a high resolution inductively coupled plasma mass spectrometer to the measurement of long-lived radionuclides, *J. Anal. At. Spectrom.* 6, 205 (1991).
- 3) C. K. Kim, Y. Takaku, M. Yamamoto, H. Kawamura, K. Shiraishi, Y. Igarashi, S. Igarashi, H. Takayama, N. Ikeda, Determination of ^{237}Np in environmental samples using inductively coupled mass spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 132, 131 (1989).
- 4) Y. Igarashi, K. Kim, Y. Takaku, K. Shiraishi, M. Yamamoto, N. Ikeda, Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the measurement of long-lived radionuclides in environmental samples, A review, *Anal. Sci.*, 6, 157 (1990).
- 5) A. S. Hursthouse, M. S. Baxter, K. McKay, F. R. Livens, Evaluation of methods for the assay of neptunium and other Long-lived actinides in environmental matrices, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 157, 281 (1992).
- 6) K. E. Sampson, R. D. Scott, M. S. Baxter, R. C. Hutton, The determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios and ^{237}Np concentrations within marine sediments, In : Radionuclides in the study of marine processes, Edited by P. J. Kershaw, D. S. Woodhead, Elsevier Applied Science, p. 177 (1991).
- 7) M. Yamamoto, H. Kofuji, A. Tsumura, S. Yamasaki, K. Yuita, M. Komamura, K. Komura, K. Ueno, Temporal feature of global fallout ^{237}Np deposition in paddy field through the measurement of low-level ^{237}Np by high resolution ICP-MS, *Radiochim. Acta*, 64, 217 (1994).
- 8) M. Yamamoto, K. Chatani, K. Komura, K. Ueno, Development of alpha-ray spectrometric techniques for the measurement of low-level ^{237}Np in environmental soil and sediment, *Radiochim. Acta*, 47, 63 (1989).
- 9) E. Holm, Release of ^{237}Np to the environment-measurements of marine samples contaminated by different sources, in : Impacts of radionuclide release into

the marine environment, IAEA-SM-248, Vienna, p.155 (1981).

- 10) M. Yamamoto, Y. Yamauchi, K. Chatani, S. Igarashi, K. Komura, K. Ueno, Fallout ^{237}Np , Pu isotope and ^{241}Am in lake and sea sediments from the coastal area of the Sea of Japan, Radiochim. Acta, 51, 85 (1990).

表5-1 HR-ICP-MSでの ^{237}Np 測定条件

ICP-conditions	
Rf power	1.2 kw
Plasma gas flow	14 l/min
Auxiliary gas flow	0.5 l/min
Nebulizer gas flow	0.5 l/min
Solution uptake rate	0.5 ml/min

Mass spectrometer setting	
Sample orifice diameter	1 mm
Skimmer orifice diameter	0.5 mm
Interface running pressure	1.00E-04 mbal
Mass spectrometer running pressure	3.00E-06 mbal
Data acquisition mass range	236.7 -237.6 u
MCA* channels	50
Dwell time	640 ms
Channel for one peak search	24
Number of sweeps	5

*MCA, multi-channel analyser

表5-2 1959-89年に採取した水田土壤中の ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs の測定結果

Location	Year of Sampling	Sampling Depth (cm)	Dry Bulk Density (kg/l)	Content			Activity Ratio (x 100)		
				Np-237 ($\pm 1\sigma^*$) mBq/kg dry [mBq/m ²]	Pu-239,240 ($\pm 1\sigma^{**}$) Bq/kg dry [Bq/m ²]	Cs-137 ($\pm 1\sigma^{**}$) Bq/kg dry [kBq/m ²]	Np-237/Pu-239,240	Pu-238/Pu-239,240	Pu-239,240/Cs-137
Akita (Akita)	1959	12.0	0.83	0.82 ± 0.05 [81]	0.36 ± 0.03 [36]	29 ± 1 [2.9]	0.22 ± 0.02	2.1 ± 0.7	1.26 ± 0.10
	1963	12.0	0.71	2.02 ± 0.20 [172]	0.73 ± 0.05 [62]	73 ± 1 [6.2]	0.28 ± 0.03	2.7 ± 0.7	0.99 ± 0.07
	1967	13.0	0.81	2.26 ± 0.28 [239]	0.73 ± 0.04 [77]	68 ± 2 [7.2]	0.31 ± 0.04	2.9 ± 0.9	1.07 ± 0.07
	1971	13.0	0.81	1.84 ± 0.22 [195]	0.66 ± 0.04 [70]	56 ± 1 [5.9]	0.28 ± 0.04	5.7 ± 1.2	1.19 ± 0.07
	1975	13.0	0.81	1.87 ± 0.29 [197]	0.70 ± 0.03 [74]	51 ± 1 [5.4]	0.27 ± 0.04	4.5 ± 0.9	1.37 ± 0.07
	1979	13.0	0.81	1.69 ± 0.20 [179]	0.62 ± 0.03 [66]	43 ± 1 [4.5]	0.27 ± 0.04	4.8 ± 1.0	1.46 ± 0.09
	1984	16.0	0.81	1.66 ± 0.06 [216]	0.63 ± 0.04 [81]	38 ± 1 [5.0]	0.27 ± 0.02	3.8 ± 1.0	1.64 ± 0.11
	1989	13.0	0.81	1.57 ± 0.12 [166]	0.62 ± 0.04 [66]	35 ± 1 [3.7]	0.25 ± 0.02	3.7 ± 1.0	1.79 ± 0.11
Niigata (Joetsu)	1959	13.0	0.95	0.72 ± 0.06 [89]	0.48 ± 0.04 [59]	40 ± 2 [4.9]	0.15 ± 0.02	2.0 ± 1.1	1.21 ± 0.11
	1963	12.0	0.83	2.64 ± 0.08 [263]	1.14 ± 0.07 [114]	109 ± 3 [10.9]	0.23 ± 0.02	3.7 ± 1.0	1.04 ± 0.07
	1967	12.0	0.91	4.55 ± 0.19 [499]	1.41 ± 0.08 [155]	150 ± 3 [16.5]	0.32 ± 0.02	4.2 ± 1.0	0.94 ± 0.06
	1971	15.0	0.88	2.96 ± 0.13 [391]	1.11 ± 0.04 [147]	103 ± 2 [13.6]	0.27 ± 0.01	4.2 ± 0.5	1.08 ± 0.04
	1975	14.0	0.88	1.81 ± 0.02 [223]	0.89 ± 0.05 [110]	78 ± 1 [9.6]	0.20 ± 0.01	5.6 ± 1.2	1.14 ± 0.07
	1979	14.0	0.88	2.22 ± 0.22 [274]	0.86 ± 0.06 [105]	72 ± 2 [8.9]	0.26 ± 0.03	3.2 ± 1.0	1.19 ± 0.09
	1984	14.0	0.88	1.58 ± 0.18 [194]	0.58 ± 0.05 [71]	39 ± 1 [4.8]	0.27 ± 0.04	6.0 ± 2.0	1.47 ± 0.14
	1989	12.0	0.88	1.66 ± 0.13 [175]	0.66 ± 0.06 [70]	43 ± 1 [4.6]	0.25 ± 0.03	4.2 ± 1.5	1.53 ± 0.14
Ishikawa (Kanazawa)	1959	13.5	1.07	0.78 ± 0.05 [112]	0.33 ± 0.05 [48]	27 ± 2 [3.9]	0.24 ± 0.04		1.21 ± 0.21
	1963	16.0	1.05	2.22 ± 0.10 [374]	0.55 ± 0.08 [93]	67 ± 2 [11.3]	0.40 ± 0.06		0.82 ± 0.13
	1967	16.0	1.05	2.61 ± 0.20 [437]	0.65 ± 0.08 [108]	76 ± 2 [12.7]	0.40 ± 0.06		0.85 ± 0.11
	1971	15.0	1.04	2.11 ± 0.08 [328]	0.58 ± 0.08 [91]	60 ± 2 [9.4]	0.36 ± 0.05		0.97 ± 0.14
	1975	15.0	1.04	2.27 ± 0.09 [354]	0.74 ± 0.10 [115]	68 ± 2 [10.6]	0.31 ± 0.04		1.09 ± 0.14
	1979	15.0	1.03	1.76 ± 0.12 [271]	0.85 ± 0.08 [131]	50 ± 2 [7.7]	0.21 ± 0.02		1.69 ± 0.17
	1984	16.0	1.03	1.51 ± 0.12 [248]	0.57 ± 0.06 [94]	44 ± 1 [7.3]	0.27 ± 0.04		1.28 ± 0.14
	1989	14.0	0.70	0.39 ± 0.07 [38]	0.20 ± 0.03 [20]	12 ± 1 [1.1]	0.19 ± 0.05		1.74 ± 0.32

The Cs-137 values and the Pu-238/Pu-239,240 ratio were decay corrected to the dates of sampling.

* : Standard deviation of 4 times measurements.

** : Propagated counting error.

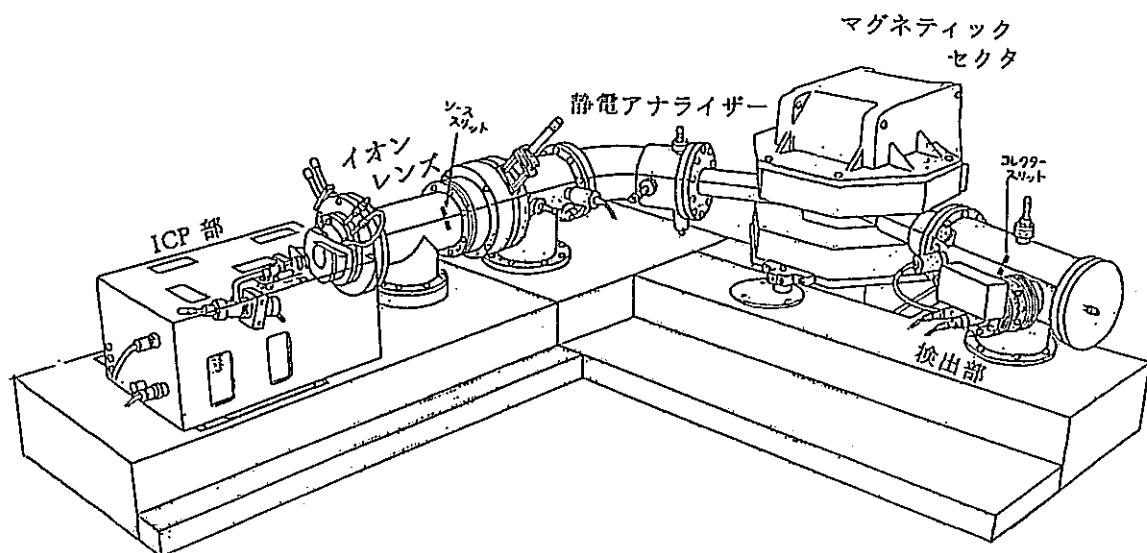


図 5 - 1 高分解能二重収束型ISP-MS (HR-ICP-MS)

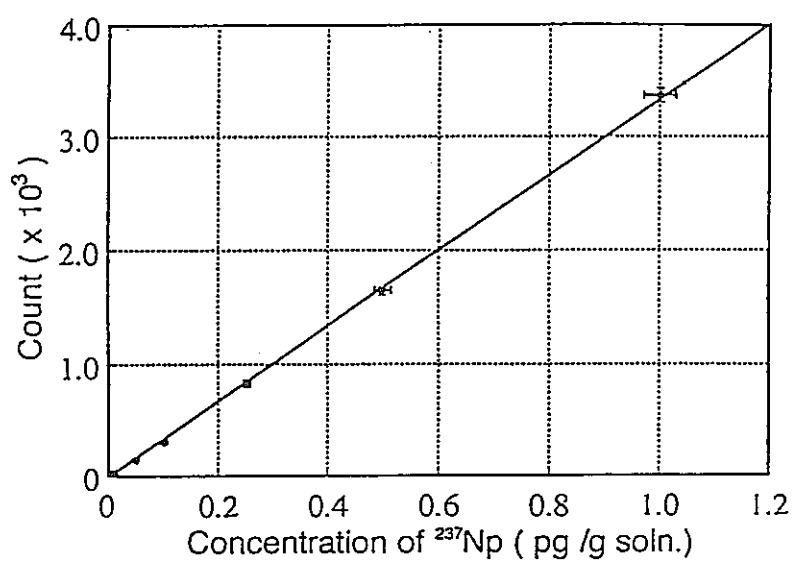


図 5 - 2 ^{237}Np 測定のための検量線

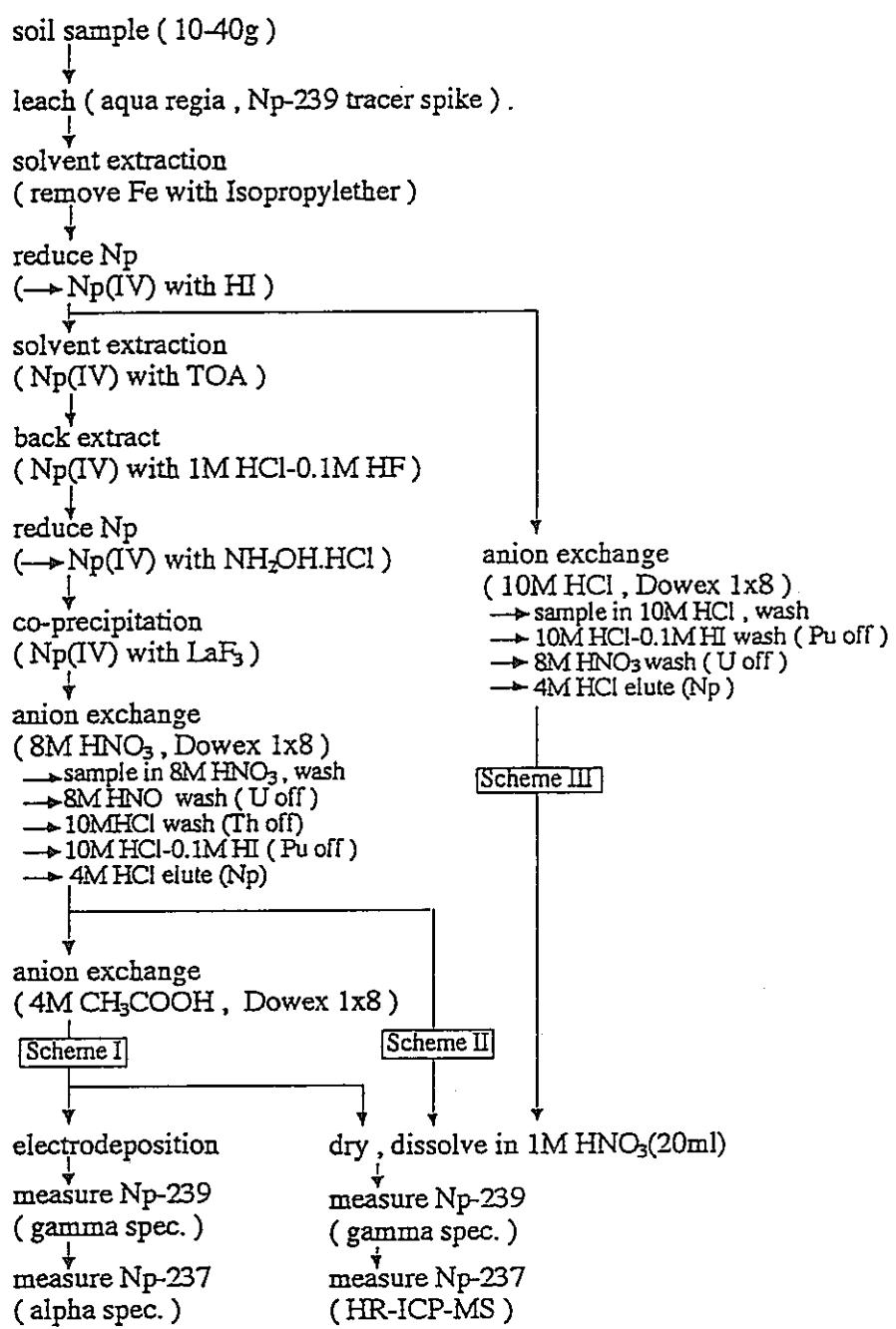


図5-3 ^{237}Np の分析スキーム

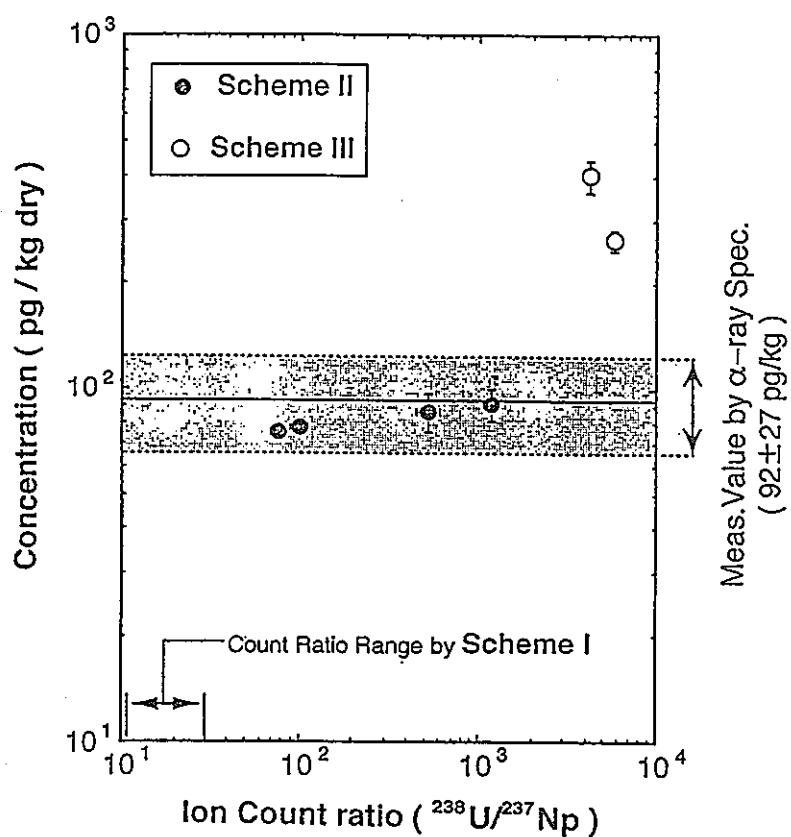


図5-4 HR-ICP-MSによる ^{237}Np 測定の際の ^{238}U の干渉

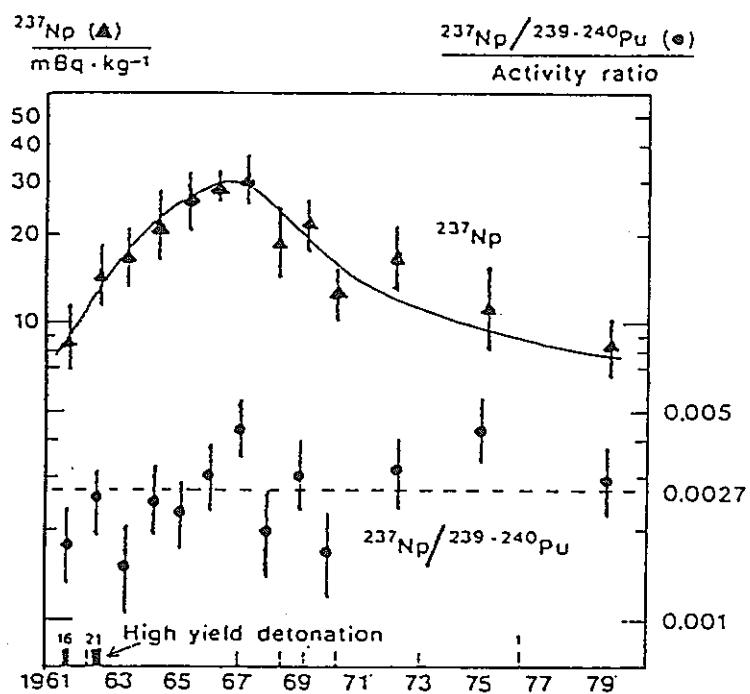


図5-5 HolmらによるLichen中の ^{237}Np および $^{237}\text{Np}/^{239+240}\text{Pu}$ 比の測定

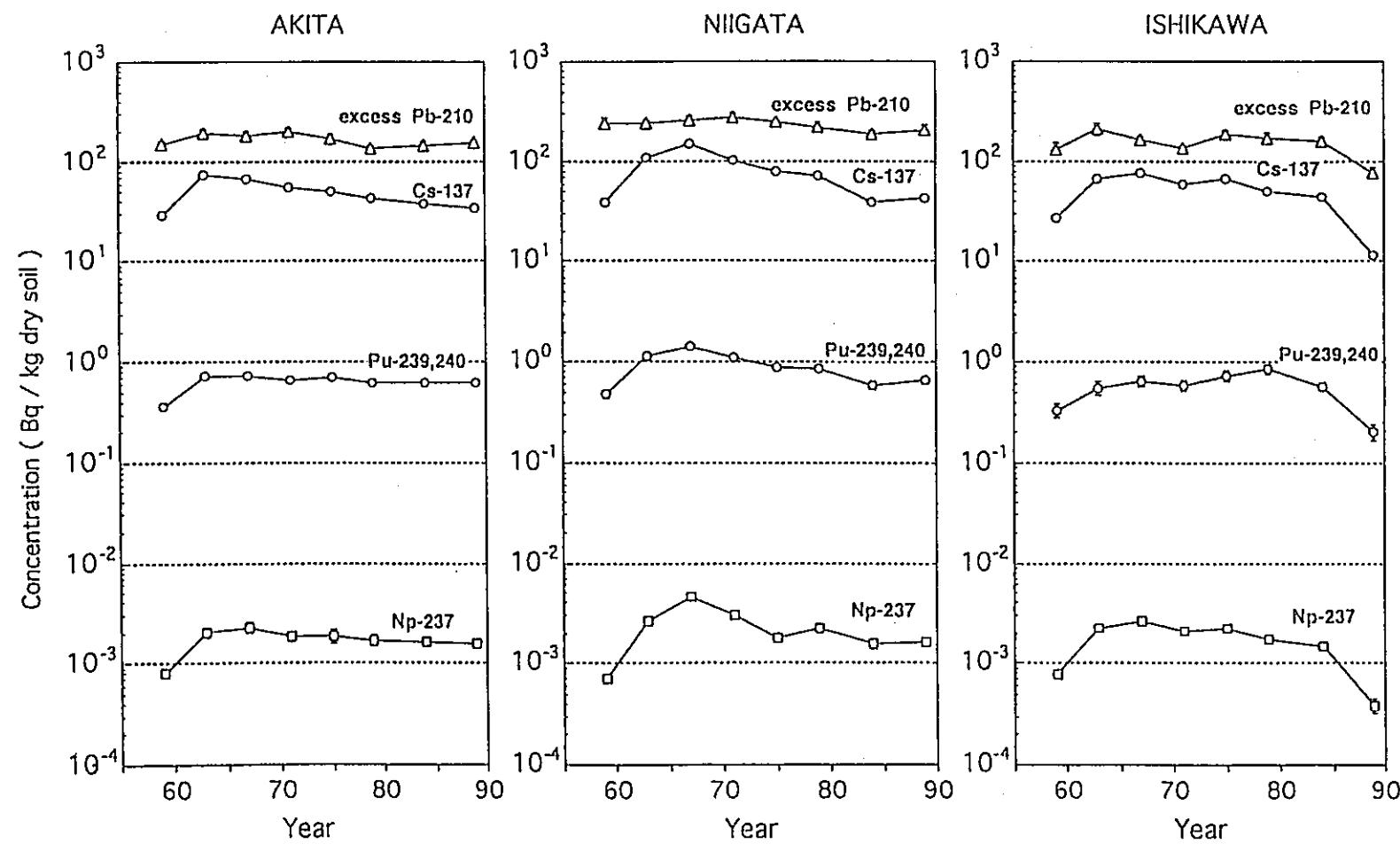


図5-6 水田表層土壤中の ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs 濃度の経年変化

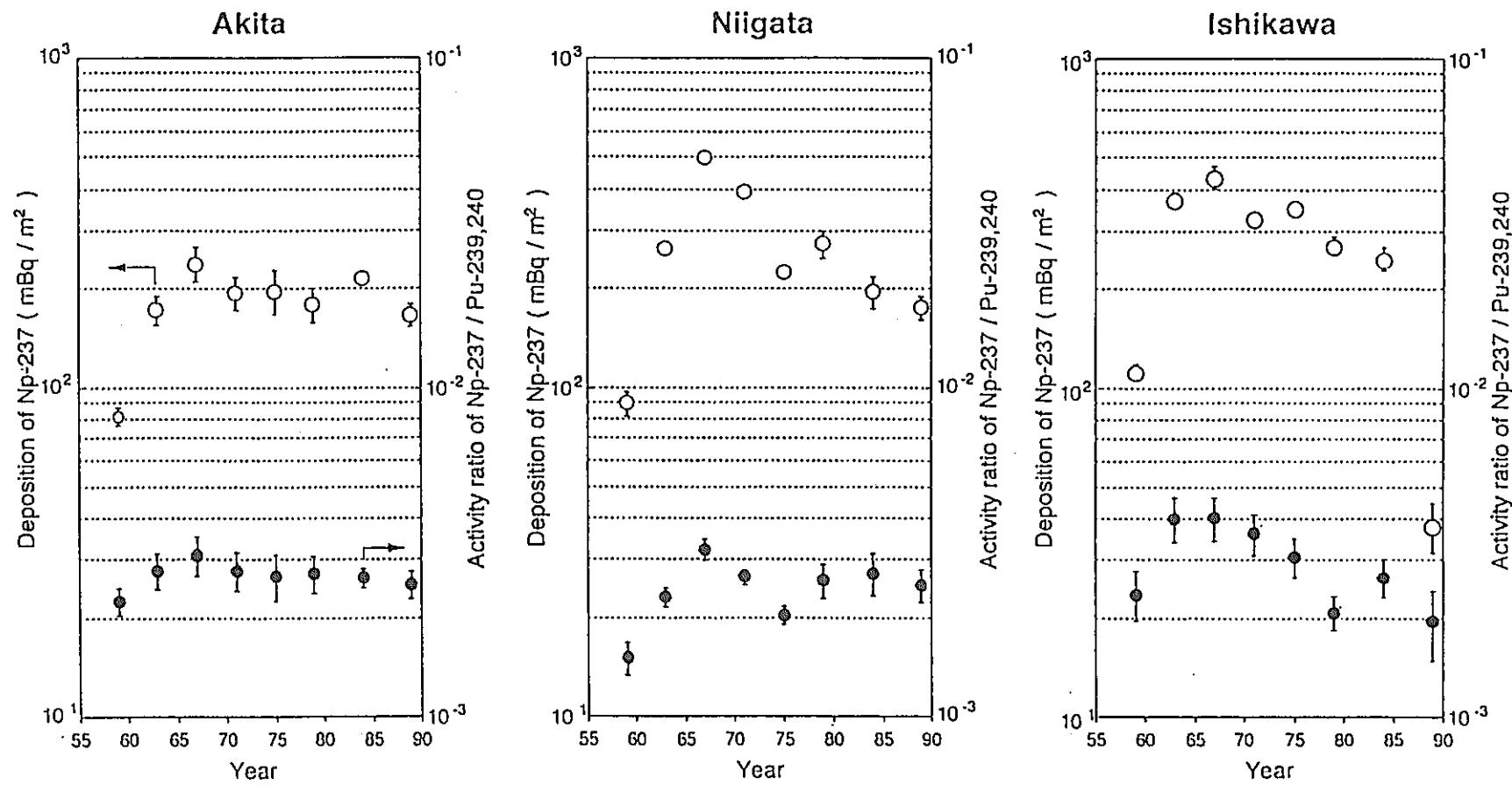


図5-7 水田表層土壤中の ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs 蓄積量と ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ 放射能比の経年変化

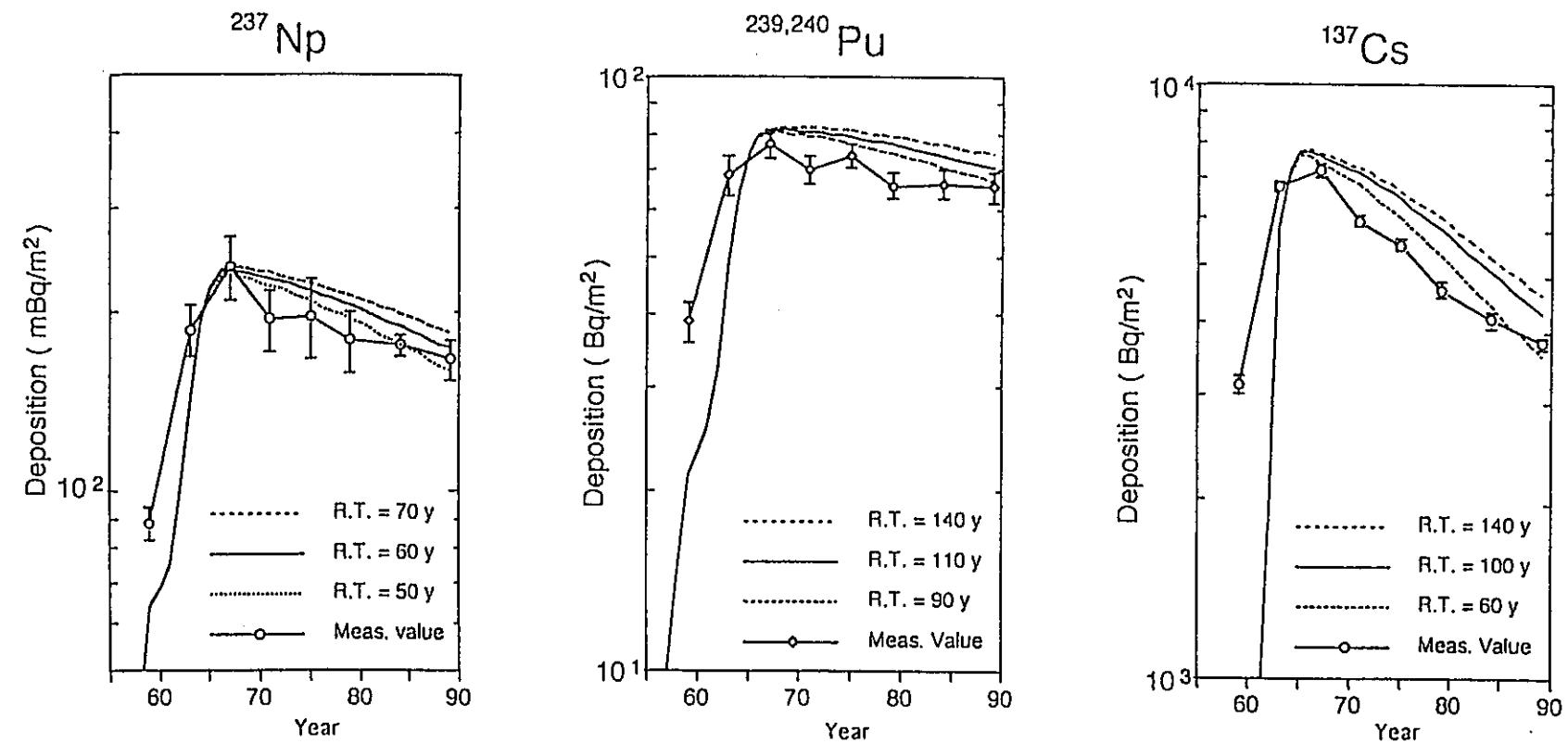


図 5-8 秋田水田土壤に対しての ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs の見かけの滞留時間の推定

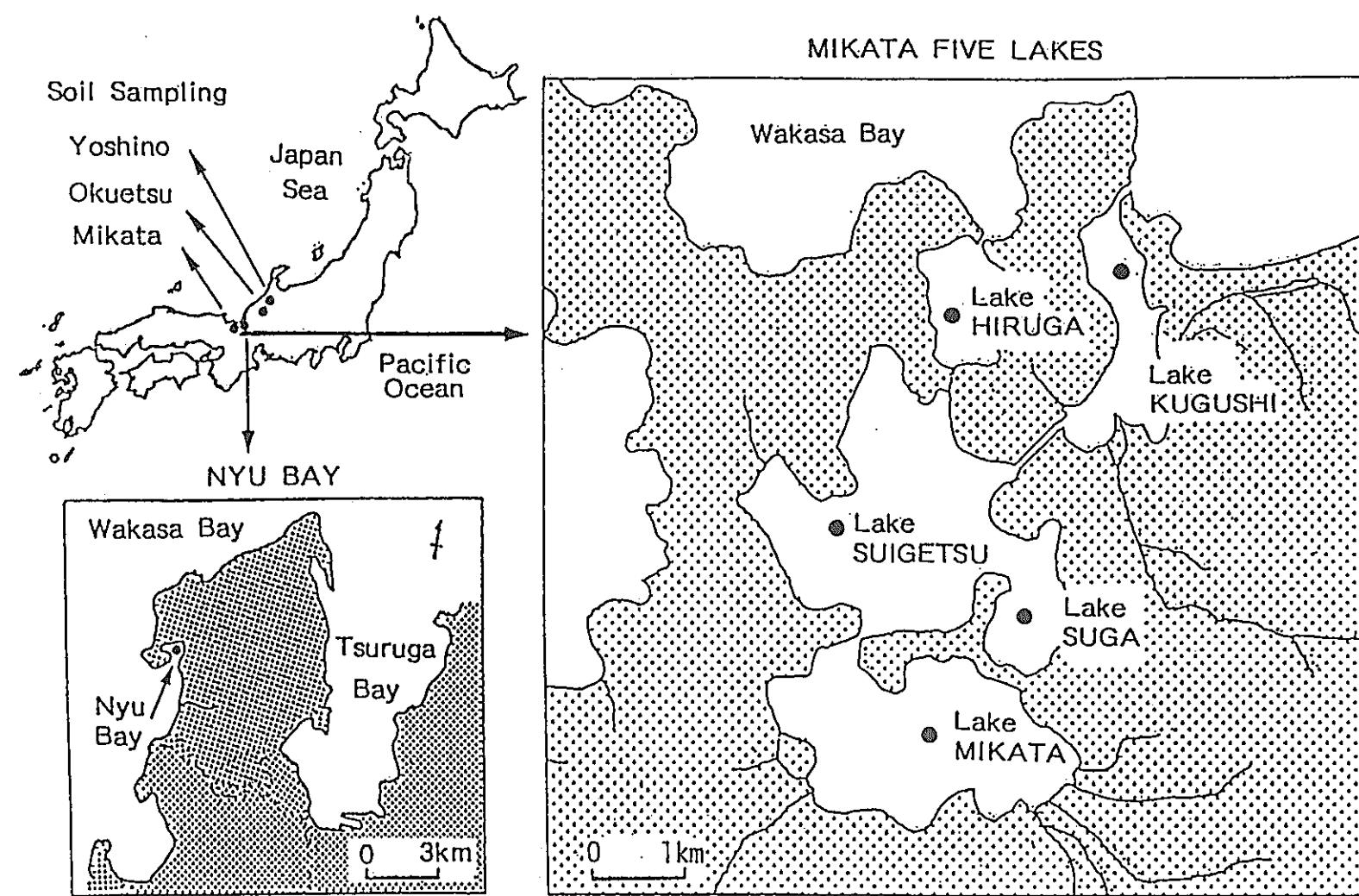


図5-9 福井県三方五湖及び丹生湾での堆積物コア試料の採取地点

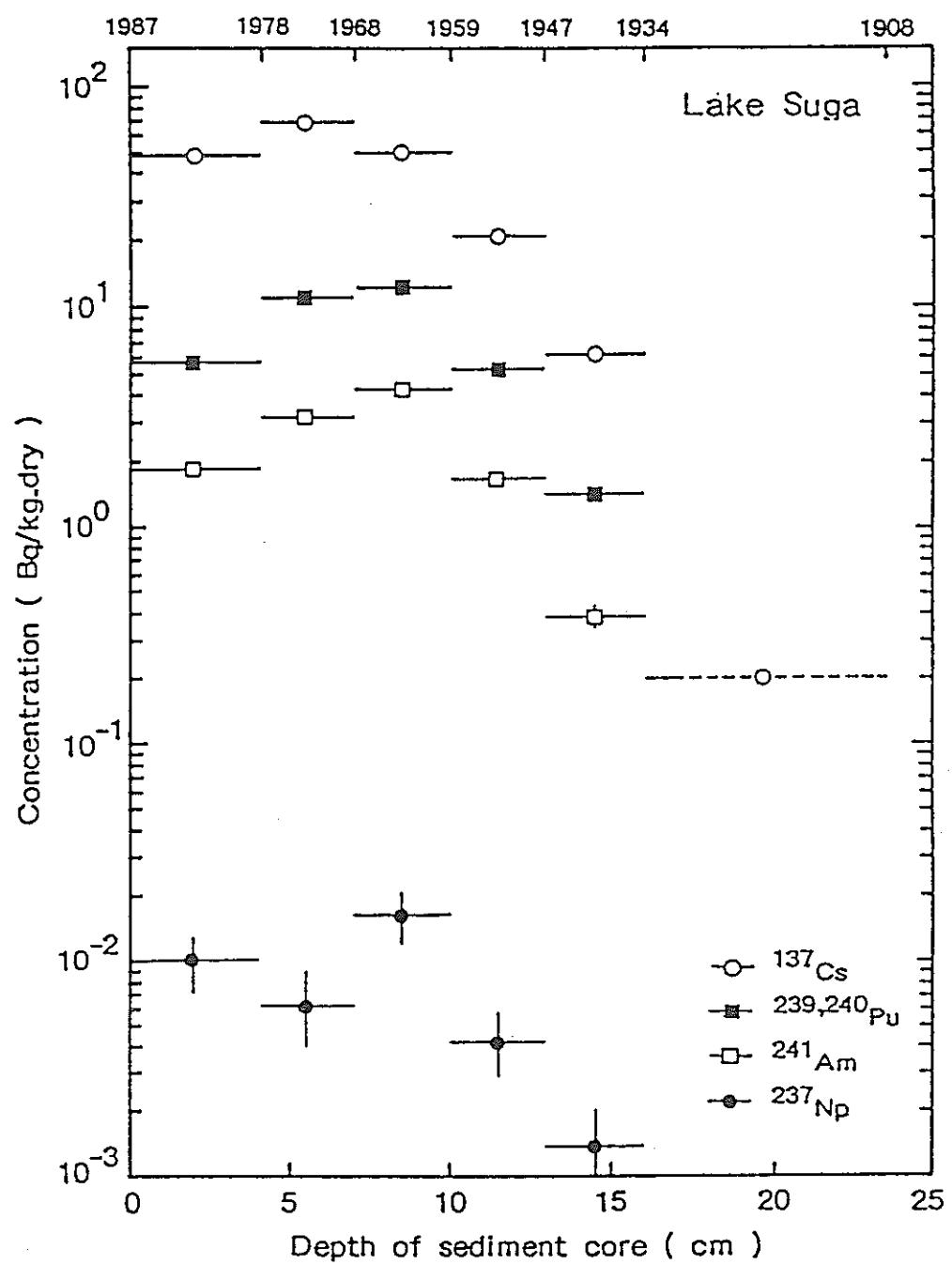


図5-10 三方五湖の1つ菅湖の堆積物中のNp, Pu, Am, Cs濃度の深度分布

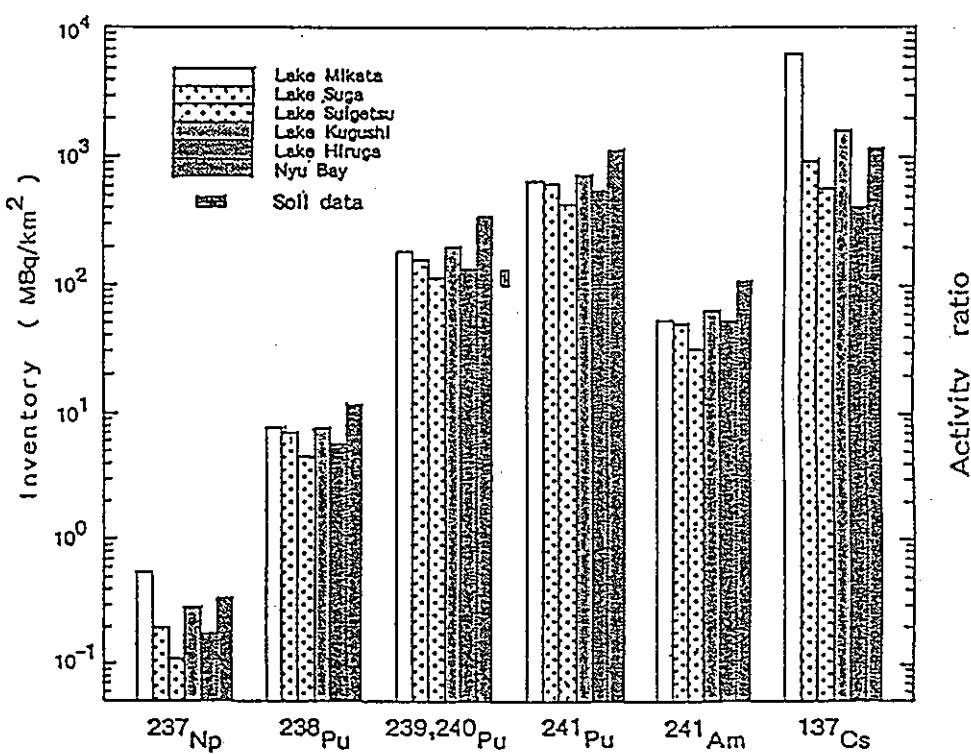


図 5-11 三方五湖及び丹生湾堆積物中のNp, Pu, Am, Cs蓄積量の比較

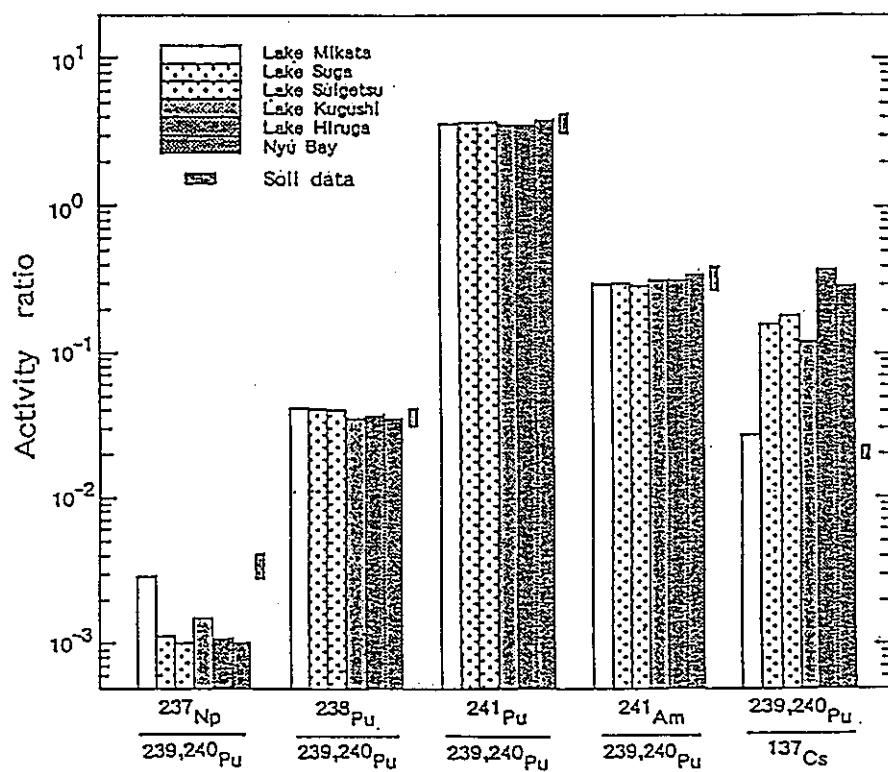


図 5-12 三方五湖及び丹生湾堆積物中のNp, Pu, Am, Cs蓄積量の放射能比の比較

6. 液体シンチレーション計測法を用いた微量 α 放射性核種定量法の新展開

—パルス時間間隔解析法による天然系列核種の定量—

6.1 はじめに

液体シンチレーション法の場合、 α 線検出感度は100%近いにも拘らず、分解能が悪いため α 線相互のエネルギーを区別できない。そこで全く新しい発想として、 α 線検出パルス毎にパルスの発生時間を記録し、それらの時間間隔分布を利用し、ランダムパルス事象からミリ秒オーダの相関パルス事象を選択的に抽出計測することを試みた。長時間の測定の後、パルス発生時間ファイルをデータ処理し、ランダム事象（長い寿命の壊変やバックグラウンドを含む）由来の一定のパルスの時間間隔分布に上乗せした状態で相関事象（一定時間間隔で連続的に α 壊変するような）分布を得ることができた^{1), 2)}。

パルスの時間間隔をデータ処理する際、隣接時間間隔解析法よりむしろ多重時間間隔解析法を適用した方が、精度の良い相関事象抽出結果をもたらすことを、以下に詳しく導入法を述べた理論式とともにコンピュータシミュレーションと実験で明らかにした³⁾。この方法は、時間間隔分布解析の英語であるTime Interval Analysisの頭文字からTIA法と略記することにした。このTIA法は、種々の α 放射性核種が混在するパルス情報から、トリウム系列に属する $^{220}\text{Rn}(\alpha) \rightarrow ^{216}\text{Po}(\alpha) \rightarrow$ の連続壊変を相関事象として識別可能なため、主としてトリウムとウラン系列のみからなる天然物試料中の両系列の割合と放射能強度の簡便な見積りへの適用がまず最初に考えられた。

そこで、温泉水や温泉沈殿物中のトリウム系列に属する ^{224}Ra や ^{228}Th の測定を、TIA法で行った^{2), 4)}。次いで、パソコンでのパルスデータ処理能力が 100マイクロ秒（サブミリ秒）程度であることに基づき、ここで開発したTIA法がトリウム系列以外のアクチニウム ($^{210}\text{Rn}(\alpha) \rightarrow ^{215}\text{Po}(\alpha) \rightarrow$) とネプツニウム系列 ($^{221}\text{Fr}(\alpha) \rightarrow ^{217}\text{At}(\alpha) \rightarrow$) 由来の連続壊変でも適用可能であることを、理論的および実験的に確認した⁵⁾。更には、理論式に基づき、検出限界や半減期の評価も行い、 ^{216}Po (半減期：145ms) < ^{217}At (32.3ms) < ^{215}Po (1.78ms)の順に検出限界が低くなり、この順に感度良く検出できることを実験的に確かめた^{3), 6)}。

天然放射性核種由来の α 粒子のエネルギーは4～6 MeVであり、液体シンチレーション中の発光強度については、400～600keVの β 線エネルギーに相当しており、これら α 放射体の液体シンチレーションによる検出効率は自己吸収効果を無視できるためほぼ100%と考えてよい。しかしながら、前述のようにこの液体シンチレーション計測法は放射線のエネルギー

分解能の点ではかなり悪いことも事実である。それゆえ、 α 放射体のエネルギーの弁別は、これまでの液体シンチレーション法では不可能である⁷⁾。しかしながら、近年、液体シンチレーション法についてもエネルギースペクトル分解能の改善が行われており、後述するよう天然壊変系列の α 線ピークを相互に分離できるようになってきている⁸⁾。

一方、 α と β の区別は波形弁別法 (PSD, Pulse Shape Discrimination) によって区別可能なため、近年環境中の全 α と β 線放射体の評価は容易になってきている。今後、簡便な微量環境放射能検出法として、液体シンチレーション法を用いて検出感度を高めるとともに、目的核種を濃縮してバックグラウンドを低減させるため、化学分離として溶媒抽出分離法を適用し、かつPSD法を併用した方法が進展するように思われる。

ここでの報告では、パルス時間間隔解析法を、ランダム事象と相関事象時間間隔分布について、確率的、統計的、数値計算による考察も含めながら、基礎的原理から記述した。更に、幾つかの基礎的実験によりこの時間間隔解析法の正しさを確認した。次いで相関事象として取扱える短時間の連続壊変が起こる幾つかの壊変系列での、短寿命核種の半減期の精密測定や関連核種の定量への適用について言及する。更には、PSD法の原理とこれまでに得られた α と β 線の弁別、および近年エネルギー分解能が向上した液体シンチレーションからの α と β 線のスペクトル、更にはPSD処理後に得られた純粋な α 線のみのスペクトルについてまとめる。

6.2 時間間隔解析法の原理と実験結果

ミリ秒以下の短寿命核種の測定は、時間波高変換機 (TAC, Time-to-Amplitude Converter, TENNELEC社のカタログによるとフルスケール範囲で 5 nsec から 3 msec 間の時間間隔を処理できると記載されている) のように特殊な電子回路を適用し、多くのランダム事象のもとで、一定の時間間隔で起こる親-娘壊変のような相関事象を選択的に抽出測定することに基づいている。しかしながら、 ^{210}Po のように 3 ミリ秒オーダ近辺やそれより長い半減期を有する核種については、必ずしも適した電子回路が存在しないのみならず、目的核種以外のバックグラウンド（壊変と全く他の要因に由来するもの両方を含む）の寄与が大きくなり、簡便な目的核種のみの評価が困難である。この状況を改善するためパーソナルコンピュータのパルス発生時間処理能力がサブミリ秒オーダであることを念頭におき、ミリ秒オーダの半減期核種測定を目的とし、以下に隣接時間間隔解析と多重時間間隔解析の 2 つの典型的な解析方法を取り扱い、パルス時間間隔分布関数を考察してみる。

以下に示す確率の仮定や定義は、液体シンチレーションカウンタ由来のパルスのように、互いに区別ができず以下の条件を満たす事象由来のパルス発生下での時間間隔分布関数の評価である。

- (1) 液体シンチレータ検出器で α 粒子の検出効率が100%である。
- (2) 不感時間が無視できる。
- (3) 測定時間に比べ、相関事象としての短寿命娘核種を有する親や祖先の半減期が長い。

この条件下で以下のように確率を定義する。

- $P(T)dt$: [t=0で任意の事象によってスタートし、時間間隔T時間の後dt時間内に起こる事象によって終わる確率]
- $P_b(T)$: [t=0で任意の事象によってスタートし、N個のランダム事象が時間間隔Tに来る確率]
- $P_d(T)$: [t=0で任意の事象によってスタートし、時間間隔T時間内で娘の相関事象で終わる確率]
- $Cdt, \lambda dt$: [T時間後微少時間dt内にランダム事象または関連する娘事象が発生する確率]
- $P'(T)dt$: [t=0で親の壊変事象によってスタートし、時間間隔T時間の後dt時間内に娘またはランダム事象によって終わる確率]
- $P''(T)dt$: [t=0でランダム事象によってスタートし、時間間隔T時間の後にランダム事象によって終わる確率]
- α_t : [事象発生が実際の相関事象に先行する親の壊変事象から引き起こされる確率]
- α_b : [事象発生がランダム事象のみから起こる確率]
従って α_t, α_b となる。

以後の時間間隔分布関数の導入に当たって、Jaffey A. H. "Interval Distribution in parent-daughter decay in the presence of background"⁹⁾が大変参考になるので、以下に論文中の略号について記述しておく。

- $P(t)dt$: 親の壊変とその親自身の娘の壊変との時間間隔分布
 S_P : スタートシグナル
 S_D : ストップシグナル
 B_P : スタートシグナルと認識されたバックグラウンド事象
=親バックグラウンド事象
 B_D : ストップシグナルと認識されたバックグラウンド事象
=娘バックグラウンド事象
 P_T : $t=0$ に S_P によって始まった間隔が $t=T$ までに S_D によって終わらない確率
 α_t : S_P が起こったとき、それが親の壊変由来である確率
 α_f : S_P が起こったとき、それがバックグラウンド事象 B_P 由来である確率
 $\alpha_t + \alpha_f = 1$
 P_{TB} : $t=0$ に S_P によって始まった間隔が T までに娘バックグラウンド事象 B_D のカウントによって終わらない確率
 P_{TD}^* : $t=0$ に S_P によって始まった間隔が T までに無関係の娘のカウントで終わらない確率
 P_{TD} : $t=0$ に親の壊変 S_P によって始まった間隔が T までに関係のある娘のカウントで終わらない確率
 r_T : 親の壊変から S_P が起りかつ T までに同じ親からの娘がカウントされない確率
 P'_T : $t=0$ に親の壊変によって始まった時間間隔が T までに S_D によって終わらない確率
 P''_T : $t=0$ にバックグラウンド事象 B_P によって始まった時間間隔が T までに S_D によって終わらない確率
 Q_{TD} : 親の壊変 S_P によって始まった間隔が T までに関係のある娘のカウントによって終わる確率
 $Q_{TD}=1-P_{TD}$
 ε_D : 親がカウントされたときに娘もまたカウントされる確率
・分岐率と計数効率の効果も含まれる
 C_B : 平均の娘バックグラウンド事象の計数率
 C_D : 親の壊変 S_P とは関係のない娘の平均の計数率

125ページに付録としてまとめた(r-1)から(r-10)を参照のこと。

6.2.1 隣接時間間隔解析 (STA)

隣接時間（間隔）解析は、隣接事象内の時間間隔の取扱いを基本としている。この解析法では、ある事象が「スタート事象」として選ばれると、引き続く次の事象は常に「ストップ事象」として割り当てられる。この「ストップ事象」は再び「スタート事象」ともなりこの解析をくり返す。このような時間間隔分布の測り方を、「隣接時間間隔解析 (STA, Single Time Interval Analysis)」と呼ぶ³⁾。この方法は通常のミリ秒以下の短寿命核種の測定やMCS (Multichannel Scale) 測定に用いられている。ランダム事象（またはパルス）に対して、ポアソン分布の統計学的取扱いが適用できるので、次式が成り立つ¹⁰⁾。

$$P_b(T) = [(C \cdot T)^{N/N!}] \cdot \exp(-C \cdot T) \quad (1)$$

ここで、Cは事象やパルスの発生率で、Nは「スタート事象」と「ストップ事象」の間に発生する事象の数を表す。図6-1からわかるように隣接時間間隔解析ではNは0として扱えばよい。従って、次の式により隣接事象の時間間隔確率は与えられる（前頁の脚注参照(9))。

$$P_b(T) = \exp(-C \cdot T) \quad (2)$$

T時間内で娘に壊変する確率として次式も導かれる。

$$P_b(T) = 1 - \exp(-\lambda \cdot T) \quad (3)$$

ここで、λは親一娘壊変における娘核種の壊変定数のような相関率定数である。これらの確率を使えば、時間間隔分布はスタート事象によって次のように表される。

$$\begin{aligned} P'(T)dt &= \alpha_r \cdot \{1 - P_d(T)\} \cdot P_b(T) \cdot C \cdot dt + \alpha_r \cdot P_b(T) \cdot \{1 - P_d\} \cdot \lambda \cdot dt \\ &= \alpha_r \cdot \{1 - P_d(T)\} \cdot P_b(T) \cdot (C + \lambda) \cdot dt \end{aligned} \quad (4)$$

一方、ランダム事象の時間間隔分布は次式で与えられる。

$$P''(T)dt = \alpha_b \cdot P_b(T) \cdot C \cdot dt \quad (5)$$

(4)式と(5)式より、最終的に時間間隔分布は次のように表せる。

$$\begin{aligned} P(T)dt &= P'(T)dt + P''(T)dt \\ &= P_b[\alpha_r \cdot \{1 - P_d(T)\} (C + \lambda) + \alpha_b \cdot C \cdot \exp(-C \cdot T)]dt \\ &= \{\alpha_r(C + \lambda) \exp[-(C + \lambda)T] + \alpha_b \cdot C \cdot \exp(-C \cdot T)\}dt \end{aligned} \quad (6)$$

この式において、第一項目は実際の相関事象とランダム事象とに依存しており、第二項目はランダム事象が割合Cで発生するため、Cに依存した指数関数となり、全体としては両方の和となっている。いずれの項も指数関数で構成されているので、相関事象とランダム事象をどちらも正確に分けることは容易ではない。特にCが増加するにしたがって第二項の増加のために第一項のみの正確な抽出分離は非常に困難になる。

(6)式に基づき隣接時間間隔解析法(STA)をパソコンを用いて検証してみた。その結果を図6-2に示す。

ここでは、STA法をTh系列核種中の $^{220}\text{Rn}(\alpha) \rightarrow ^{216}\text{Po}(\alpha) \rightarrow$ 壊変に由来する相関事象に適用することを考え、時間間隔としては2.5秒をとりタイムスペクトルを作成した。条件としては図の説明欄に記載したように、相関事象計数率を0.2cpsにとり、全計数値を5000カウントに揃えており、(a)ではランダム事象計数率を0.2cpsに、(b)では(a)の5倍相当の1cpsとしたときの時間間隔分布の理論曲線である。図6-2の実験との対比から縦軸の目盛りは10ミリ秒毎の分布頻度をとっている。実線から分かるように(a)(b)とも複雑な曲線から成り立っている。(a)と(b)の比較からはバックグラウンドとしてのランダム事象の増加とともに、点線で描いた全ランダム事象の分布曲線の勾配は急となっており、当然数値自身も(b)の方が大きくなっている。(a)のようにランダム事象頻度が少ないときは、勾配が緩やかであり全分布曲線からのランダム事象成分の差し引きは容易であり、得られる相関事象成分も ^{216}Po の壊変定数に従うようになってくる。このことは(6)式からも明かである。即ち第二項目において、(a)では $C \ll \lambda = 4.78[1/\text{s}]$ となるため $C + \lambda \sim \lambda$ と近似できるからであり、第二項目でCが小さくなるにつれて定数に近づくためでもある。実際上 $C = 0$ での実験は相当困難であり、Cが有限の値を持つ限り、このSTAによる解析はCの寄与部分を考慮する必要がある。このことについては6.3.3(1)項で再度言及する。

従来のMCSやTAC使用の短寿命放射性核種の解析はここでSTA法に基づいており、図6-2(a)、(b)からもわかるように、ランダム事象由来の指数成分の重なりを考慮しないときは半減期として、真の値よりも短く見積もられている可能性がある。この面での再検討がミリ秒オーダの半減期値について我々によって行われた¹¹⁾。

図6-3に娘核種と放射平衡にある ^{232}U (Th系列に属する)標準溶液から得た液体シンチレーション由来パルスからの時間ファイルを、計算処理によって5000msecまで評価した時間スペクトルに示す。理論曲線からも予想されたようにスペクトルは、主として ^{216}Po 由來の短寿命成分と、その他の α 壊変事象由來のバックグラウンド成分の2つの指数関数の和から成り立っている。実線の全体時間間隔分布から、バックグラウンド成分を差し引いて得られるタイムスペクトルは、必ずしも ^{216}Po のみの壊変に従わず図6-3の(a)と(b)で分かるように全計数率依存性を示していた。図6-3の(a)と(b)の比較からもわかるように、計数率の増加に伴って、バックグラウンド成分の勾配が急になっており、相関成分が少ない場合特に相関成分のみの選択的抽出解析が困難になることがわかった。これらの結果から、隣接

時間間隔解析(STA)より、対象短寿命核種の測定を行うときには、正確なデータ獲得のためランダム事象の低減下並びに低計数率での長時間の測定が必要であることがわかった。マイクロ秒オーダ以下の極短寿命核種データの測定以外はこれらの条件が満たされない場合が多いため、ここで対象とするミリ秒オーダの寿命を持つ核種測定には、以下に述べる多重時間間隔解析法を適用することにした。

6.2.2 多重時間間隔解析 (MTA)

多重時間間隔解析 (MTA)においては、もしある事象が「スタート事象」として選ばれたとき、一定時間内に起こる事象全てを対象として時間間隔を計算し、同様に全てのパルスについて測定時間中に生じたパルス全てに対して時間間隔のデータを積算し、時間スペクトルを得る。こうして得られた時間スペクトルより相関事象とランダム事象を区別しようとする評価法である。図6-4では、MTA法をより詳しく調べるために、それぞれのスタート事象もしくはパルスの発生後一定間隔時間Tまでの連続した時間をもとに、典型的な4つの事象発生の例を取り扱っている。(A)から(C)までは、スタート事象は相関事象が後続する目的パルスと仮定しており、(D)はランダム事象のみを取り扱っている。

(A)の場合、スタートパルスから時間間隔T遅れ後に、微分時間dtで後続の相関事象が発生する。この状況では、0から無限個までのランダム事象が、スタートと後続相関事象の間に入り得る。従って、ここでの多重時間間隔分布関数は次式で表される。

$$[P'(T)]_{A dt} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \alpha_r P_b(T) \cdot [1 - P_d(T)] \cdot \lambda \cdot dt \quad (7)$$

同様の扱いを(B)と(C)にも適用すると以下の2つの式が得られる。

$$[P'(T)]_{B dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_r P_b(T) \cdot P_d(T) \cdot C \cdot dt \quad (8)$$

$$[P'(T)]_{C dt} = \sum_{a=0}^{\infty} \alpha_r P_b(T) \cdot [1 - P_d(T)] \cdot C \cdot dt \quad (9)$$

ここで(3)式により $[1 - P_d(T)]$ は $\exp(-\lambda t)$ となり、スタートパルス後t時間でも残存する確率である。ランダム事象発生によってスタートした(D)の場合、時間間隔分布関数は(5)式と全く同じであるが、0からT時間の間にN個のランダム事象の挿入を考慮している点が異なっている。したがって(5)式を変形して次式で表される。

$$[P'(T)]_{D dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_b P_b(T) \cdot C \cdot dt \quad (10)$$

(7)から(10)式までをまとめれば、全時間間隔分布関数が求められ、それは次式で表される。

$$\begin{aligned} P'(T)dt &= [P'(T)]_A dt + [P'(T)]_B dt + [P'(T)]_C dt + [P'(T)]_D dt \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} [(C \cdot T)^{N/N!}] \exp(-C \cdot T) [\alpha_r \cdot (C + \lambda(1 - P_d(T)) + \alpha_b \cdot C)] dt \end{aligned} \quad (11)$$

また、マクローリン展開により、次式が導かれる。

$$\exp(C \cdot T) = \sum_{n=0}^{\infty} [(C \cdot T)^{N/N!}] \quad (12)$$

(12)式を(13)式に適用することにより、次式のように簡単になる。

$$P(T)dt = [\alpha_r \cdot \lambda \cdot \exp(-\lambda \cdot T) + C]dt \quad (13)$$

実際に得られる時間スペクトルは、全計数値Mを(13)式に乗すことにより、次式として得られる。

$$MP(T) = M[\alpha_r \cdot \lambda \cdot \exp(-\lambda \cdot T) + C]dt \quad (14)$$

この式は、簡単に2つの項よりなっている。第一項は相関事象に由来し、相関事象の壊変率または相関率定数の指数関数に依存しており、第二項はランダム計数率にのみに依存した定数項より成り立っている。(14)式に基づき多重時間間隔解析(MTA)による時間間隔分布の理論曲線を図示したのが図6-5(a)、(b)である。これらの図から、いずれにおいても短い時間間隔では ^{216}Po の壊変定数に従った壊変曲線が顕著に現れており、1.5秒以上の時間間隔では水平な計数率の分布が得られている。ランダム事象の計数率と相関計数率との比が1である図6-5(a)において、特にランダム事象計数率の差し引きは容易であり、その比が大きくなる(b)に比較して相関事象の関連した解析値の信頼度は高くなることは明かである。従って、できるだけランダムまたはバックグラウンド事象の計数率を減少させることが好ましいのは云うまでもない。ランダム事象のみでは、MTAの取扱いでは一点鎖線で描いたように、水平な一定の時間間隔分布を得ている¹⁰⁾。特にランダム計数率の少ない(0.2cps)(a)においては、2.5秒の時間間隔内に、10%以上の寄与を与える挿入ランダム事象数は、点線で描くようにN=1個のみである。しかしながらランダム計数率が5倍に増加(1cps)すると、(b)に見られるように、2.5秒の時間間隔内にN=4個までの事象が10%以上の時間間隔分布に寄与すると見積もられている。いずれにせよ、前節で述べた時間間隔解析(STA)法に比較して、MTAは水平成分と指数成分の和という単純な取扱いで済むため、任意性の入り込む程度が少なくなり、得られる相関事象関連のデータの信頼度は明らかに高くなる。

6.2.3 実験結果

実験法については、既に報告済み^{2), 3), 11)} であるので省略する。ランダム事象の典型例として、図6-6に²¹⁰Poからの壊変事象のシンチレーションパルス由来の時間スペクトルを示す。²¹⁰Poの半減期は138日と時間間隔の最大値2.5秒に比較して極度に長いため、壊変事象はこの設定時間間隔内ではランダム事象として扱われる。従って得られた結果は(14)式で全く相関事象がないとき、または図6-5の点線であると考えればよく、予想されるように一定値の時間分布曲線を与えていた。

同じ²¹⁶Po由来のタイムファイルをSTA法で解析したところ(6)式及び図6-2(点線)から予想されたように、計数率のみに従う指數関数の時間スペクトルを示した。

一方、相関事象を含む例として、²³²U(娘諸核種と放射平衡状態にある)標準試料から得られた時間スペクトルを図6-7に示す。この図からランダム事象由来の水平線(点線)上に短い時間間隔側に相関事象由来の指数で減少する²¹⁶Poの成分が明らかに認められる実際に全時間スペクトル成分から、水平成分を差し引いてこの短寿命成分の壊変を求めたところ150ミリ秒の半減期に相当しており、(14)式から予想されたように²¹⁶Poの半減期そのものであることが分かった。

このようなMTAによる時間スペクトル、及び第一項の取扱いにより全計数M、または測定時間t_mから相関事象率α_tが導かれる。

$$\alpha_t = M \cdot \frac{\alpha_t}{t_m} \quad (15)$$

ランダム事象を含むバックグラウンド計数率Cは時間スペクトルの長時間間隔部分に依存する水平部分の高さHから次式により容易に求められる。

$$C = \frac{H_{dt}}{M} \quad (16)$$

ここで、t_mは測定時間である。この式からも全計数Mは少なければ少ない程、バックグラウンド計数Cとしても小さな値となることは自明である。

²³²U標準溶液から見積もった相関事象計数率α_tの検出限界は、10⁻²Bq以下にまで達することが実験結果より得られた。しかしながら微量のTh系列核種の測定は時間を要し、必ずしも現実的でないので化学的濃縮操作を加味し、できるだけ²²⁴Raのみとしてから計数するのが望ましい。

この方法が適用できる核種としては、²²⁰Rn(α)→²¹⁶Po(α)→対に先行する²²⁴Ra, ²²⁸Th, ²²⁸Raなどの検出定量があり、我々はすでに玉川温泉中のこれらの核種の放射平衡関係をMTA

で求めてきている^{11), 12)}。また²²⁰Rn(発生現場において、シンチレータ中にバブリングや抽出法などで迅速に²²⁰Rnを導入しつつ、時間ファイルを作成すれば、²²⁰Rnの正確な測定が²²⁰Rnの存在下でも行えるであろう。その方向に沿って小型の液体シンチレーションカウンタとパソコンを組み合わせた測定システムを考えつつある⁷⁾。

6.2.4 MTA法の検出限界について

MTA法が適用可能な相関事象（トリウム系列：²²⁶Rn(α) \rightarrow ²¹⁶Po(α , 145ms) \rightarrow 、アクチニウム系列：²¹⁰Rn(α) \rightarrow ²¹⁵Po(α , 1.75ms) \rightarrow 、ネプツニウム系列：²²¹Fr(α) \rightarrow ²¹⁷At(α , 32.3ms) \rightarrow ）の娘核種の半減期と壊変率が目的とする事象の選択的な抽出測定に大きく関与している。これらの相関事象を単独に含む壊変系列核種についてTIA法の検出限界を相関事象発生率 α_t （＝ [相関事象数] / [系列の全事象数] ）により評価した。

MTA法の検出限界は、その理論式(14)を用いて次のように定義されている。すなわち、目的核種の半減期における相関事象の計数が、バックグラウンド事象計数誤差より大きいとき検出可能であるとするものである。バックグラウンド事象の標準偏差として

$$\sigma = \sqrt{M_p \cdot c \cdot dt} \quad (17)$$

$$M_p \cdot c \cdot dt + \alpha_t \lambda \cdot dt \cdot \exp(-\lambda T_{1/2}) \geq M_p \cdot c \cdot dt + n \cdot \sqrt{M_p \cdot c \cdot dt} \quad (18)$$

ここで $c = (1 - \alpha_t) \times M_p / T_m$ 、 $n=2$ とし、 α_t について(18)式を解くと以下のようになる。

$$\alpha_t \geq \frac{-16 + \sqrt{16^2 - 4 \cdot T_m \cdot 10^3 \cdot \lambda^2 \cdot dt \cdot (-16)}}{2 \cdot T_m \cdot 10^3 \cdot \lambda^2 \cdot dt} \quad (19)$$

この式より測定時間 T_m と相関事象発生率 α_t の関係をプロットしたものが図6-8である。

この結果は検出限界が核系列の目的核種に関する壊変定数 λ に依存した形になることを示している。すなわち、壊変定数が大きいほど検出可能範囲が広いことが言える。

また、(19)式の中でもう1つの変数 dt の変化に対する α_t の変化をプロットしたのが図6-9である。このように dt を変化させると、検出限界が大きく変化することから、 dt を次のように定義した。

$$dt = \frac{[\text{Fix Time}]}{N} = \frac{\tau \times 10}{64} = \frac{T_{1/2} \times 10}{\ln(2) \times 64} \quad (20)$$

すなわち、単位時間である dt は、解析時間範囲であるあるFix Timeをデータ数 N で除したものとして与えられる。ここでFix Timeを相関事象の目的核種の平均寿命の10倍とし、解析を行う際のデータ数を64個として dt を与えた²⁰⁾。

6.2.5 玉川温泉におけるトリウム系列の放射非平衡

放射性物質の環境中での挙動を詳しく知ることは、原子力エネルギーの使用増加とともに多くの放射性廃棄物の地層処分の際に生ずる環境汚染との関連で必要になってきている。長寿命の人工放射性物質のモデルとしての天然放射性物質は、壊変系列を形成しておりウラン系列については、年代測定や放射性希ガス ^{222}Rn や比較的長寿命の ^{210}Pb や ^{210}Po に関して、親核種との放射平衡・非平衡に基づいた実験研究が数多くなされている。しかしながら、トリウム系列については比放射能としてはウラン系列とほぼ同量有しているものの、 ^{232}Th や ^{228}Th が水溶液中に難溶なため系列間の放射非平衡に関しては余り調べられていない。存在量の一番少ないアクチニウム系列に至っては、検出感度の問題から、全くと言ってよいほど挙動が調べられていない状況である。

この研究では、強酸性強放射能温泉として知られている玉川温泉について、開発したTIA法を用いてトリウム系列核種の内 $^{220}\text{Rn}(\alpha) \rightarrow ^{216}\text{Po}(\alpha) \rightarrow$ の連続壊変率を放置時間を使って測定し、祖先核種間の放射非平衡を調べた。併用した α スペクトロメトリから温泉沈殿物中に ^{227}Ac の存在も確認できた。

玉川温泉水は泉源から湯川に沿って10数カ所採取した。若い番号が源に近い。採水時の温度は泉源(No. 1)において98°C、pH1.3であった。採水後できるだけ早く研究室に持ち帰り、テフロンバイアル中で温泉水45mLと液体シンチレータ(Picofluor LLT)55mLを混合し測定試料とした。測定装置は低バック仕様の液体シンチレーションカウンタ(Aloka LSC-LB1)を行い、パルスは增幅後多重波高分析器(MCA)にて波高スペクトル分析し、低エネルギー成分を除去し、TTLレベルパルスとしてパソコンに装備したタイマーカウンタモジュールに入力してパルス発生時間をパソコンメモリに記録する。このパルス発生時間ファイルをもとに時間間隔解析を行った。タイムスペクトルのランダムパルス由来の水平成分に上積みされた成分から最小自乗フィッティングで相関事象である、 $^{220}\text{Rn}(\alpha) \rightarrow ^{216}\text{Po}(\alpha) \rightarrow$ 事象率が求まる。このMTA-TIA法を、放置時間を変え繰り返し玉川温泉水試料に適用し ^{224}Ra , ^{228}Th , ^{228}Ra の壊変率を測定した。また、温泉沈殿物中の放射能は非破壊 γ スペクトロメトリと化学分離を用いた α スペクトロメトリで測定した。

タイムスペクトルからトリウム系列由来の相関事象 ($^{220}\text{Rn}(\alpha) \rightarrow ^{216}\text{Po}(\alpha) \rightarrow$) のみが確認されたので、図6-10に示すように壊変時間に関してこの相関事象率の変化を追い、 ^{224}Ra と ^{228}Th の壊変率を求めた。約2年放置後再びTIA法により同じ試料水中の ^{228}Ra 壊変率に換算した。これらの結果をもとにまとめて図示したものを図6-11に示す。この図より水温が

低下する下流になるにつれてRaがThよりも優先的に温泉沈殿物として除去されており、北斗石微結晶に取り込まれていることを確認できた。

6.3 TIA法の発展

6.3.1 TIA法の今後の展開について

放射能測定器は分解能の向上に大きな努力が今日傾けられているが、従来からの測定方法に時間的因子を加味することによって、情報量が多くなったり、これまで不可能とされてきた混合核種からの特定の核種に関して選択的に情報を得ることができることがある。その1つとしてここで報告してきた液体シンチレータからの放射壊変由来のパルスの時間間隔分布を調べる方法が挙げられよう。液シン自身がパルス幅が狭く（ナノ秒オーダ）、かつ検出効率は100%に近いため、パルスの時間情報を利用するのは有利である。

上記ではパルスの時間間隔分布に対して、隣接時間間隔解析（STA）法と、多重時間間隔解析（MTA）法を考察してきた。ランダム事象由来のフラット部分の上に、相關事象の壊変定数に基づく指数関数として減衰する成分が重複する型で得られるMTA法が、STA法と比較して信頼性の高いデータを得ることを理論的並びに実験的に証明した。液体シンチレーション計数法とMTA法の組合せは、特別な化学分離を適用することなしに、ミリ秒オーダの半減期が関連する核種の同定定量に今後多用される可能性がある。

しかしながら、ICP-MSの出現により放射性核種を含めた検出感度の飛躍的な向上が得られつつある今日、TIA法を含めた放射能測定に基づく同位体の測定では、簡便測定と信頼度高い経済的にも有利な測定へと方向性を取るのも、1つの行き方であろう。この観点からも液シンを用いる測定法は今後とも開発発展の可能性を多々秘めている。即ち、簡便な溶媒抽出分離により目的核種の分離が可能であり、抽出溶媒そのものを、液体シンチレータ中に混合してそのまま測定する方法が近年多用されている。この場合、できるだけ目的 α 放射体のみを測定しようとする試みが、McDowellらによってなされた⁸⁾。溶媒抽出を用いる化学分離は、図6-8での検出限界を表す相關事象発生率 α_s をさらに低下させることに相当しており、得られる相關事象数に伴われる誤差も少なくなることが容易に理解できる。更にMcDowellらは、液体シンチレーションからのパルスパターンが α と β 線で異なることを利用し、従来は強い γ 放射線場での中性子測定に利用されていたパルス波形弁別法(Pulse Shape Discrimination, 以下PSD法と略記)システムを作製し、初めて液体シンチレータ中で壊変する α と β 線の弁別測定に成功した¹³⁾。

6.3.2 パルス波形弁別法の原理^{10), 14), 15)}

6.3.2 (1) 液体シンチレーションの発光機構

液体シンチレーションの発光は、まず(1)放射線との相互作用により溶媒分子が励起され、次に、(2)溶媒分子間でのエネルギー移行、そして(3)励起溶媒分子から溶質分子へのエネルギー移行が起こり、(4)励起した溶質分子が脱励起する際に起こる(図6-12)。

溶質、即ちシンチレータはエネルギーを吸収すると様々な電子状態に励起されるが、内部転換(放射を伴わない遷移)によりps程度で高い励起状態からS1状態へ遷移する(図6-13)。さらに、過剰な振動エネルギーを持つS11やS12(第二の添字は振動状態を示す)などの状態は、近傍の電子と熱平衡ないので再びその振動エネルギーを短時間に失う。従って、無視できるほどの短時間にS10状態の励起分子を生成する。

主要なシンチレーション光はこのS10状態から基底電子状態の振動状態間遷移によって発せられる即発蛍光(2-3ns程度)である。しかしながら多くの場合、遅発蛍光に対応する長寿命成分が観測され、全体的な光収率曲線はシンチレーションの速い成分と遅い成分の2つの指數関数の和でほぼ表すことができる(図6-14)。遅発蛍光は、シングレットの励起状態から系間遷移を経てT1状態(寿命は1ms程度)になった電子が再び励起されてS1状態に戻され、そのまま普通の蛍光として遷移したときに発生する。

シンチレーション発光は近似的に

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (\tau \text{ は減衰時間})$$

で表せる。この減衰時間はシンチレータに固有な値であるが、1つだけとは限らず、入射荷電粒子の種類によって異なってくる。これらの違いを利用して、波形弁別は行われる。

6.3.2 (2) シンチレーションパルス波形

シンチレーション事象に伴い光電子増倍管の陽極に生成する電圧パルスの波形は陽極回路の時定数に依存する。減衰時間に比べて大きな時定数の場合、パルスの繰り返しがあまり多くない場合に用いられ、良好なパルスの分解能を目的とする。減衰時間に比べて小さな時定数の場合、高速な測定や高い計数率の場合に用いられるが、パルスの波高と分解能は犠牲になる。陽極回路を理想化すると図6-15のようになる。また、シンチレーション事象によって陽極に達する電子電流を次のように簡略化する。

$$i(t) = i_0 \exp(-\lambda t) \quad (21)$$

ここで、 λ はシンチレータの減衰定数である。初期電流 i_0 は全パルスにわたって収拾され

た全電価Qを用いて

$$Q = \int_0^{\infty} i(t) dt = i_0 \int_0^{\infty} \exp(-\lambda t) dt = \frac{i_0}{\lambda} \quad (22)$$

したがって

$$i_0 = \lambda Q \quad (23)$$

これより

$$i(t) = \lambda Q \cdot \exp(-\lambda t) \quad (24)$$

一方、並列RC回路を流れる電流 $i(t)$ はCを流れる電流 i_C とRを流れる電流 i_R の和であるから

$$i(t) = i_C + i_R = \frac{C \cdot dV(t)}{dt} + \frac{V(t)}{R} \quad (25)$$

(24)、(25)式より

$$\frac{V(t)}{dt} + \frac{V(t)}{RC} = \frac{\lambda Q}{C} [\exp(-\theta t) - \exp(-\lambda t)] \quad (26)$$

これを初期条件 $V(0)=0$ で解くと

$$V(t) = \frac{1}{\lambda - \theta} \cdot \frac{\lambda Q}{C} [\exp(-\theta t) - \exp(-\lambda t)] \quad (27)$$

ここで、 $\theta \equiv 1/RC$ は陽極の時定数である（図6-16）。

i) 時定数が大きい場合 ($\theta \ll \lambda$)

(27)式は次のように近似できる。

$$V(t) \approx \frac{Q}{C} [\exp(-\theta t) - \exp(-\lambda t)] \quad (28)$$

時間tが小さい場合には

$$V(t) \approx \frac{Q}{C} [1 - \exp(-\lambda t)] \quad (29)$$

時間tが大きい場合には

$$V(t) \approx \frac{Q}{C} \exp(-\theta t) \quad (30)$$

すなわち、パルスの立ち上がり時間はシンチレータの減衰定数 λ で決まり、パルスの後尾は陽極の時定数 $RC=1/\theta$ で決まる。また、パルスの最大波高は単に Q/C で与えられる。

ii) 時定数が小さい場合 ($\theta \gg \lambda$)

(27)式は次のように近似できる。

$$V(t) \approx \frac{\lambda}{Q} \cdot \frac{Q}{C} [\exp(-\lambda t) - \exp(-\theta t)] \quad (31)$$

時間tが小さい場合には

$$V(t) \approx \frac{\lambda \cdot Q}{Q \cdot C} [1 - \exp(-\theta t)] \quad (32)$$

時間tが大きい場合には

$$V(t) \approx \frac{\lambda \cdot Q}{Q \cdot C} \exp(-\lambda t) \quad (33)$$

すなわち、パルスの立ち上がりは陽極の時定数 $RC=1/\theta$ で決まり、パルスの後尾はシンチレータの減衰定数で決まる。パルスの最大波高は $(\lambda/\theta \cdot Q/C)$ で与えられ、 $\theta \gg \lambda$ のため時定数が大きい場合の Q/C よりもはるかに小さくなる。しかしパルスの継続時間は非常に短くなり、その形状は光電子増倍管で作られた電流の形状に近づく。

6.3.2.(3) 波形弁別法（立ち上がり時間弁別法）

時定数の大きな回路に加えられた電流から得られるパルスはその立ち上がり部分にのみ電流の時間的経過の情報を含んでいる。この立ち上がり部分を用いてパルスを弁別する。

最も一般的な波形弁別法は、パルスを CR-RC-CR 整形回路や二段遅延線整形回路を通すことによりバイポーラパルスを得ることに基づいており、いずれの回路においてもバイポーラパルスが 0 と交差する時間はパルスの波高には依存せず、パルスの波形と立ち上がり時間の関数となる。従って、パルスの最初の部分とゼロ交差点との間の時間間隔は整形回路で整形される前のパルス波形の違いを表現していることになる。

また、出力パルスを減衰させたパルスと一定時間遅延させたパルスとを作り、それぞれが元の出力パルス波高値と等しい波高を持つ時間の間隔を測定するものもある（図 6-17）。

パルスの最初の部分とゼロ交差点との間の時間間隔は時間波高変換器を用いることによって時間間隔に比例した電圧のパルスとして出力される。図 6-19に時間波高変換器の出力パルスのマルチチャンネル分析結果の例を示す。これに対してウインドウを設け、普通のエネルギーのパルスとのコインシデンスを取ることによって目的とする種類の粒子のスペクトルのみを得ることが可能となる。

6.3.3 パルス波形弁別法とTIA法の結合

Cross と McBeth はトレース量の ^{226}Ra の定量に TIA と PSD を組み合わせて用いている¹⁶⁾。区別できない事象由来のパルスに関する TIA の原理はすでに何人かの著者により展開されてい

る。更には、このTIA法は放射性核種の同定や定量へと発展してきている。これらのTIA法に基づく放射性核種定量法は高い検出効率 E_p と E_a がそれぞれ親核種と娘核種の放射線に対して得られるよう、液体シンチレーション法測定で行われる。これまでの測定において関係してきた中間の半減期は全て320nsより短かったので、親と娘核種の放射線は波高分析法や波形弁別法(PSD)で区別できなかった。McBethとWinyardは違ったTIA系を報告している¹⁷⁾。そこでは、PSDとともにホスイッチ(蛍光)検出器を用い²³⁷Npの59.6keVレベルの半減期66.9nsと²³³Paの86.6keVレベルの35.7nsについて、親と娘を区別しながら測定している。この方法はTIA法による半減期の測定に際して記録される相関性のない事象の数を減らす際にPSD法の利用へと発展させた。TIA法を用いての放射能測定は、同じ測定器で親と娘由来の放射線を両方ともに検出したり、 α 線と β 線を同時あるいは別々に計測することにより成し遂げられるような、高い検出効率を必要とする。もしも、PSD法が非相関事象を減らすため用いようとするならば、そのときの検出器は親ー娘の半減期よりも短い時間の間に分離できるシグナルを同定でき得るPSDを有しなければならない。予備実験から、PSD法はトリウム系列にある²¹²Bi(β) \rightarrow ²¹²Po(α) \rightarrow ²⁰⁸Pb過程に属する娘核種²¹²Poの半減期304nsによって²²⁸Thを定量するのは相応しくないかも知れないことを示唆した。しかしながら、²²⁶Ra系列には、²¹⁴Bi(β) \rightarrow ²¹⁴Po(α) \rightarrow ²¹⁰Pb過程が娘核種²¹⁴Poの半減期164nsを有しているので、結果としてPSD法がTIA法での非相関時間間隔の数を減らすのに有用であろう。

TIA法の主たる利用は、強いバックグラウンドの存在下での弱い放射性核種の定量にある。放射線源とバックグラウンドに関する最小限の情報しか必要としないので、TIA法は特に強力な手法でもある。この方法はバックグラウンドに特別に依存しない、それ故にバックグラウンドが大きな変動を示す状況下でさえも使用できる。

6.3.3.(1) 区別可能な親と娘に関するTIA法の原理¹⁶⁾

先に述べたJaffeyの論文⁹⁾(脚注で大略解説した)での理論式r-9(親と娘のパルス事象を区別できるとして扱っている)はSTA法で解説した次の(6)式(そこでは親と娘のパルスの区別はできないとして扱ってきた)とは、

$$\begin{aligned}
 P(T)dt &= P'(T)dt + P''(T)dt \\
 &= P_b[\alpha_t \cdot \{1 - P_d(T)\}(C + \lambda) + \alpha_b \cdot C \cdot \exp(-C \cdot T)dt] \\
 &= \{\alpha_t(C + \lambda) \exp[-(C + \lambda)T] + \alpha_b \cdot C \cdot \exp(-C \cdot T)dt
 \end{aligned} \tag{6}$$

$C \ll \lambda$ の条件下では一致しており、

$$M_p(t)dt = (B + A \cdot \exp(-\lambda t))dt \quad (34)$$

$$A_p = \frac{A}{\epsilon_p \epsilon_d k \lambda} \quad (35)$$

この(34)と(35)式はCross and McBeth⁹⁾の(4)式等と同じである。

^{226}Ra 定量に当たっては、バックグラウンド計数率Cは、上の条件から $C \ll 4.2 \times 10^3 [1/\text{s}]$ でなければならない。このことはバックグラウンドが低いならば、1 nCi以下の ^{226}Ra 放射能強度までもTIA法は適用できることを示唆している。この低いバックグラウンド計数率は、娘のチャンネルに α 事象のみが計数されるよう調整したPSD法により達成されるであろう。 $C_{total} \lambda$ の条件に対し、(34)式で与えられる形と比べて実測される時間間隔分布はCの値に依存して2-3%程度、真の壊変定数から系統的に違ってくるであろう。しかしながら、この違いは壊変系列を同定するのには問題とならないはずである。

親と娘の壊変が区別できる場合については、Radloffら¹⁸⁾により同様に取扱われている。彼らは、Cを C_{total} に置き換えることを除いては、Jaffeyと同じ結果を得ている。これら2つの結果の間の明らかな矛盾は、Radloffが C_{total} と N_s が非相関性であると仮定していることに起因している。この仮定には、 E_p & $E_d \ll 1$ でありその結果 $C_{total} = C$ となるとの仮定が必要となる。TIA法を用いた放射性物質定量では、 E_p と E_d はできるだけ大きいことが望まれ、従ってCに関する上の仮定を成立させえない。Cは(34)式をフィッティングする時のパラメータであり、娘チャンネルの計数率の値が C_{total} を与えており、それで $C_{total} \ll \lambda$ が成り立っているかどうかをチェックすることになる。

6.3.3. (2) TIA法による ^{226}Ra の放射能測定

^{226}Ra 線源の調整とPSDのゼロークロッシング法を用いた液体シンチレーション α 粒子測定システムは以前に報告したものと同じである¹⁹⁾。PSDのためのエネルギーしきい値は ^{113}Sn の235keVのコンプトンエッヂに設定した。図6-18は親と娘の放射線をシングルチャンネル解析装置により区別するのに、ゼローカロッシング時間分布を用いて β と α ピークを選別するためのシステムを示してある。図6-19は ^{226}Ra を含んだジオキサンシンチレータについてのゼローカロッシング時間分布を示してある。この分布は空気飽和のシンチレータより得られたものであり、酸素を除去することによるPSDの改善への試みは何ら為されていない。最近、我々の研究室でORDELA-8100を購入し、Ra抽出用の市販抽出溶媒（クラウン化合物を含む）で、ピッチブレンド溶液から ^{226}Ra を抽出した。娘孫核種と ^{226}Ra 間にほぼ放射平衡が成立した後得た液体シンチレータ由来の3種のスペクトル（ α β を弁別していない α β 混合

のスペクトル、 α β を弁別し単独 α 線のみにしたスペクトル、 α β を弁別するためのゼロクロッシング時間分布) を図 6-20 に示す。 α 、 β 線弁別を PSD で行うことにより、純粹に α 線由来の分解能の良好なスペクトルが保たれている。すでにこの系に TIA 法を適用し 1 ms 以内に α β 相関事象 ($^{214}\text{Bi}(\beta) \rightarrow ^{214}\text{Po}(\alpha) \rightarrow$) 由来の時間分布を検出している。今後は U や Th 系列の混合系について、Ra 抽出法を適用し、計算結果²⁰⁾との比較を行ったり実際の微弱放射能分析に当たって、ウラン系列、アクチニウム系列、更にはトリウム系列の同時測定に TIA 法を加味して用いる予定である。

参考文献

- 1) 橋本哲夫・久保田知明, Radioisotopes, 38, 415(1989).
- 2) Hashimoto T. and Sakai Y., J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 13, 195(1990).
- 3) Hashimoto T., Uezu. Y., Yamamoto Y., Washio H. and Noguchi M., J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 159, 375(1992).
- 4) 橋本哲夫・野口雅美・植頭康裕・山本諭香・鷲尾秀樹, "環境ラドン" 下、辻本編 ('91 ラドン・シンポジウム論文集), 電子科学研究所(1992) pp. 438-450.
- 5) Hashimoto T., Uezu Y., Ishizuka F., and Washio H., Proceedings of the 5th International Conference for Liquid Scintillation Analysis, 14-27(1992).
- 6) Hashimoto T., Uezu. Y., Ishizuka F., and Washio H., J. Radioanal. Nucl.Chem., Art., 173, 87(1993).
- 7) Horrocks D. L, "Application of Liquid Scintillation Counting", Academic Press, New York, (1974).
- 8) McDowell W. J. and McDowell B. L., ACS Symp. Ser. (Am Chem. Soc.), 206(1992)
- 9) Jaffey A. H., Nucl. Instrum. Meth., 68, 287(1969).
- 10) Knoll G. F., "Radiation Detection and Measurement", John Wiley & Sons, Inc. New York, (1979) pp.74-99.
- 11) Hashimoto T., Noguchi M. and Kubota T., Proceeding of 4th International Conference for Liquid Scintillation Analysis, Packard Japan(1991) pp.54.
- 12) Hashimoto T., Ishizuka F., Yoneyama Y., Kubota T. and Fukuyama N., 100, 413(1972A), Radioanal. Nucl. Chem., Arty. in press.
- 13) McDowell W. J., Farrar D. T., and Billingo M. R., Talanta, 21, 1231(1974).
- 14) 石河寛昭, "液体シンチレーション測定法", 南山堂(1977).
- 15) 関口寛, "放射線計測概論", 東京大学出版会(1979).
- 16) Cross P. and McBeth G. W., Nucl. Instrum. Meth., 137, 135(1976).
- 17) McBeth G. M. and Winyard R. A., Nucl. Instrum. Meth.,
- 18) Radeloff J., Butler N., Kesternich W., and Bodenstedt E., Nucl. Instrum. Meth., 47, 109(1967).
- 19) Cross P. and McBeth G. W., Health Phys., 30, 303(1976).
- 20) Hashimoto T., Ishizuka F., Yoneyama Y., Kubota T. and Fukuyama N., Proceedings

of the 5th International Conference for Liquid Scintillation Analysis,
in press.

付録 ref.6内の式の内容について

$$a_D^T : a_D^T = \varepsilon_D (1 - \exp(-\lambda t))$$

- (i) $N=N_0 \exp(-\lambda t)$: 放射壊変の式
 $N/N_0=\exp(-\lambda t)$: 時間tまで壊変せずに残る確率
 $1-N/N_0=1-\exp(-\lambda t)$: 時間tまでに壊変する確率

両辺をtで微分して

$$\frac{d(1-N/N_0)}{dt} = \lambda \cdot \exp(-\lambda t) \equiv P(t)$$

$$\therefore P(t)dt = \lambda \exp(-\lambda t) dt \quad \cdots (r-1)$$

$$P_T = \int_T^\infty P_d(t)dt = 1 - \int_0^T P_d(t)dt \quad \cdots (r-2)$$

$$r_i = \alpha_i P_{TD} \quad \cdots (r-3)$$

$$P'_T = r_i P_{TD}^* P_{TB} \quad \cdots (r-4)$$

$$P''_T = \alpha_f P_{TD}^* P_{TB} \quad \cdots (r-5)$$

$$P_T = P'_T + P''_T = \alpha_i P_{TD} P_{TD}^* P_{TB} + \alpha_f P_{TD}^* P_{TB} \quad \cdots (r-5)$$

$$P_{TB} = \exp(-C_B T), \quad P_{TD}^* = \exp(-C_D T) \quad \cdots (r-5)$$

$$P_{TD} = 1 - Q_{TD} = 1 - \varepsilon_D [1 - \exp(-\lambda t)] = 1 - a_D^T \quad \cdots (r-6)$$

$$P_T = \exp(-CT) \{ \alpha_f + \alpha_i [1 - \{1 - \varepsilon_D \exp(-\lambda t)\}] \} \quad \cdots (r-7)$$

$$P_d(T)dt = [S_p \text{で始まった時間間隔が } T \text{ と } T+dt \text{ の間で終わる確率}]$$

$$= -(dP_T / dT)dt \quad \cdots (r-8)$$

(7)式より

$$P_d(T) = \exp(-CT) [C\{\alpha_f + \alpha_i (1 - a_D^T)\} + \alpha_i \varepsilon_D \lambda \exp(-\lambda t)] \quad \cdots (r-9)$$

$$\varepsilon_D \ll 1$$

$$P_d(T) = \exp(-CT) [C + \alpha_i \varepsilon_D \lambda \exp(-\lambda t)] \quad \cdots (r-10)$$

Cが $\alpha_i \varepsilon_D \lambda$ とほぼ同じオーダーならば 1 の評価が可能となる。

(ii)

$$P_T = \int_T^\infty P_d(t)dt = 1 - \int_0^T P_d(t)dt$$

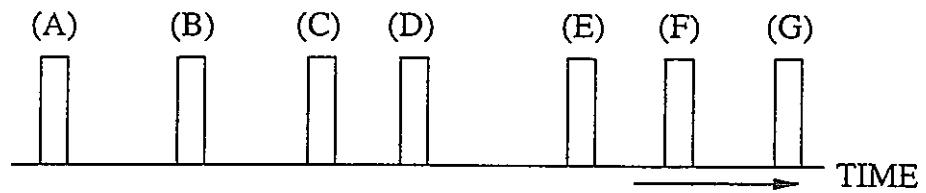
(3)

$$r_T = \alpha_f P_{TD}$$

(4)

$$P'_T = r_T P_{TD}^* P_{TB}$$

$$P''_T = \alpha_f P_{TD}^* P_{TB}$$



隣接時間間隔解析法 (STA)

(A) - (B), (B) - (C), (C) - (D), (D) - (E), . . .

多重時間間隔解析法 (MTA)

(A) - (B), (A) - (C), (A) - (D), (A) - (E)

(B) - (C), (B) - (D), (B) - (E), (B) - (F)

(C) - (D), (C) - (E), (C) - (F), . . .

図 6-1 TIA法におけるパルスの取り扱い方

(1) : STA 法、(2) : MTA 法、(A)～(G)は測定器から発生したパルスを表す。

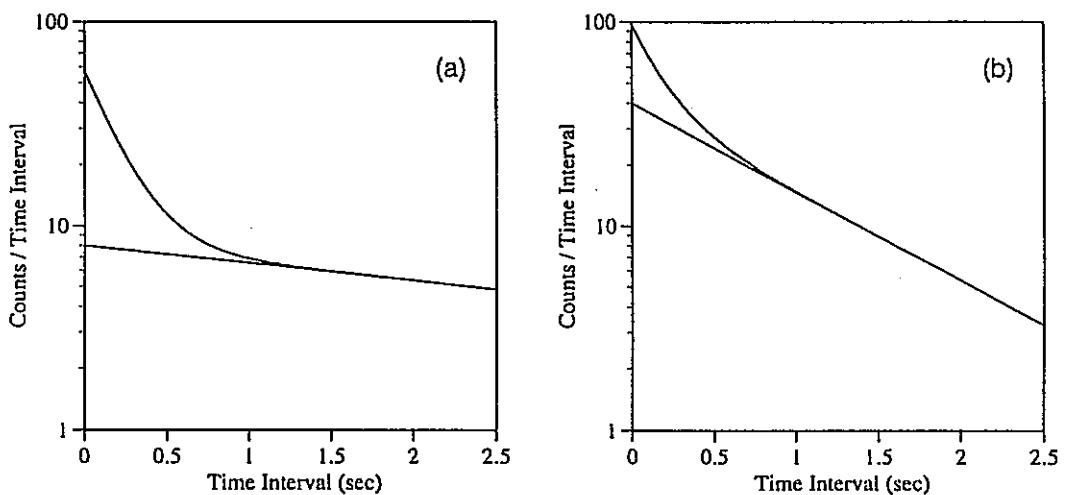


図 6-2 STA法の理論曲線

全計数率5000、相関事象計数率0.2cps、バックグラウンド
計数率 (a)0.2cps、(b)1cps

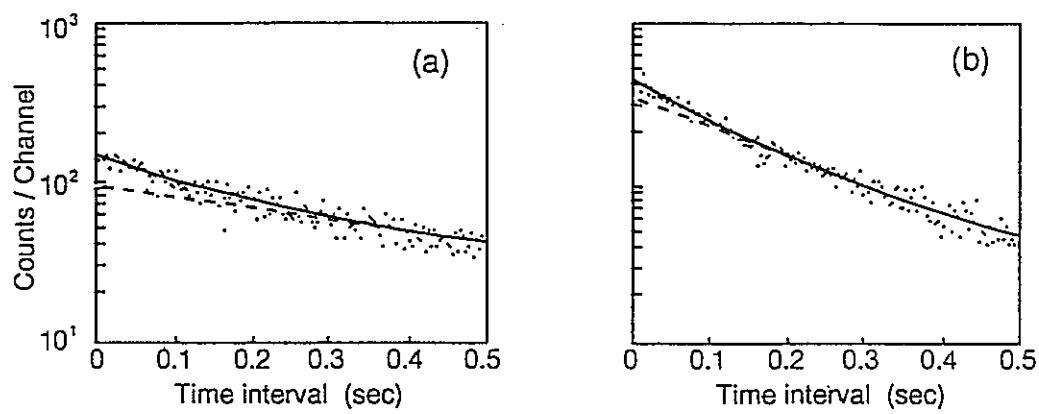


図 6-3 ^{232}U のSTAスペクトル

(a) 12.8dpm、(b) 34.0dpm

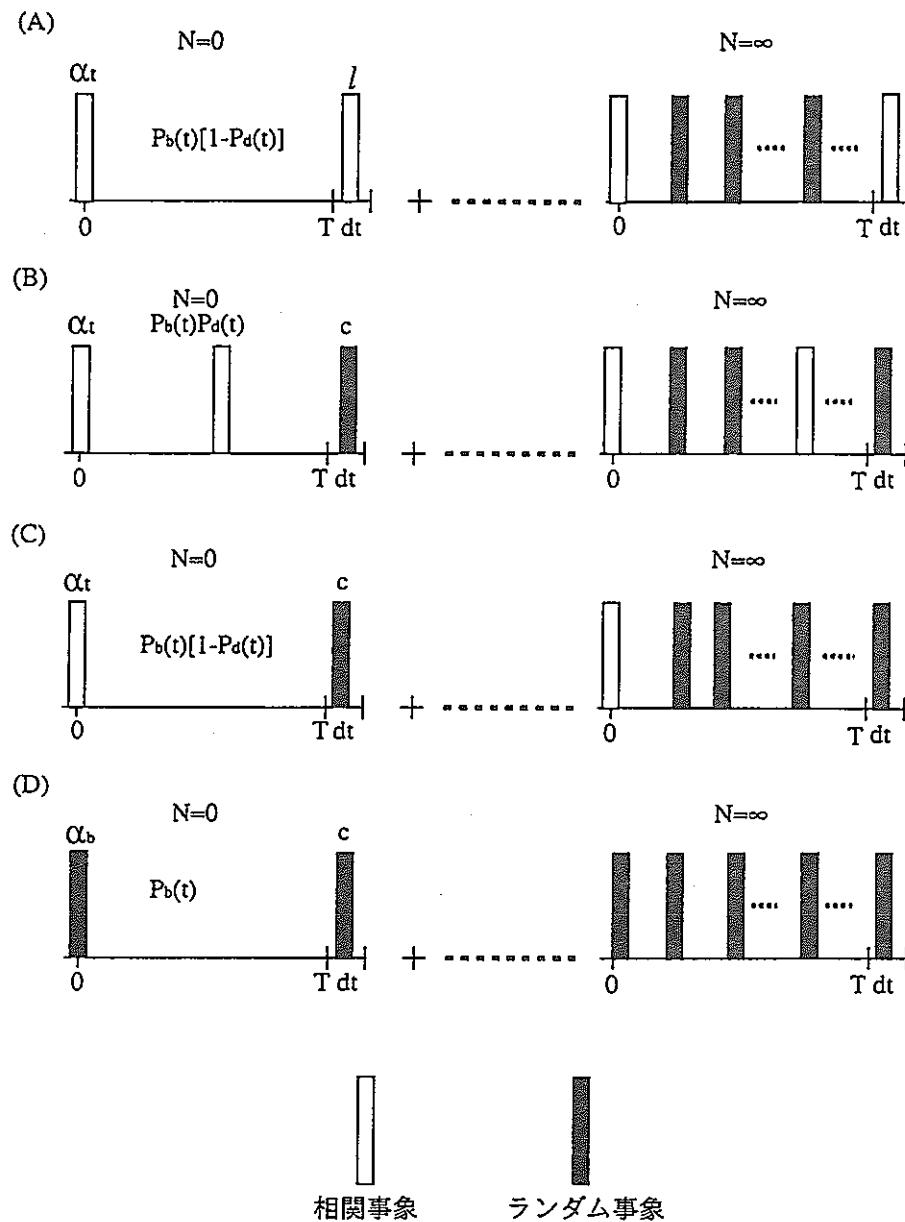


図 6-4 MTA法における時間間隔分布のケーススタディ

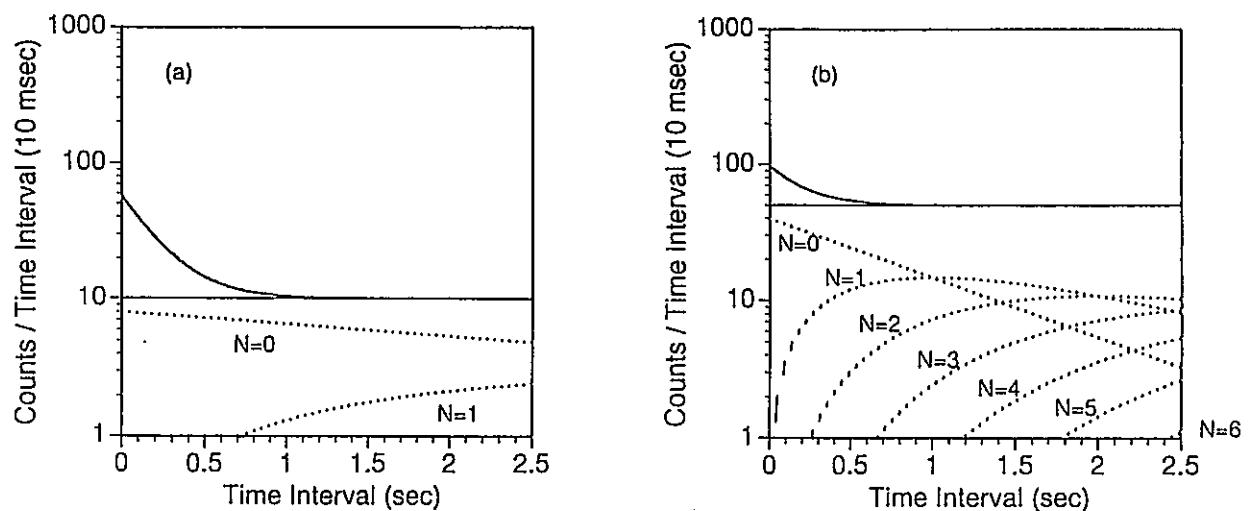


図 6-5 MTA法の理論曲線

全計数率5000、相関事象計数率0.2cps、バックグラウンド計数率(a)0.2cps、(b)1cps
 —— : 全時間間隔及び全バックグラウンド分布
 : $N = n$ のランダム事象分布

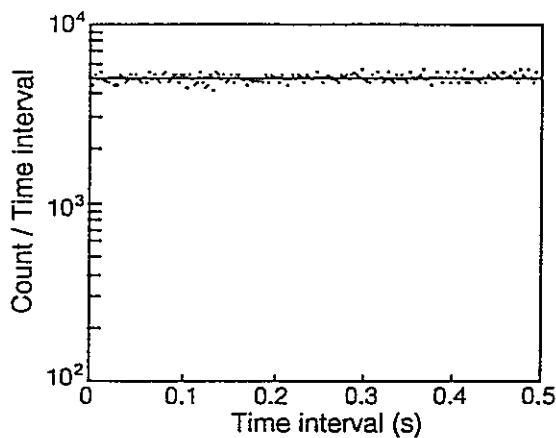


図 6-6 ^{210}Po の溶液からのMTAスペクトル

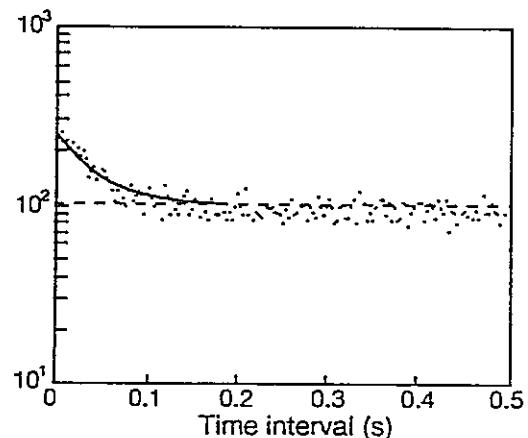
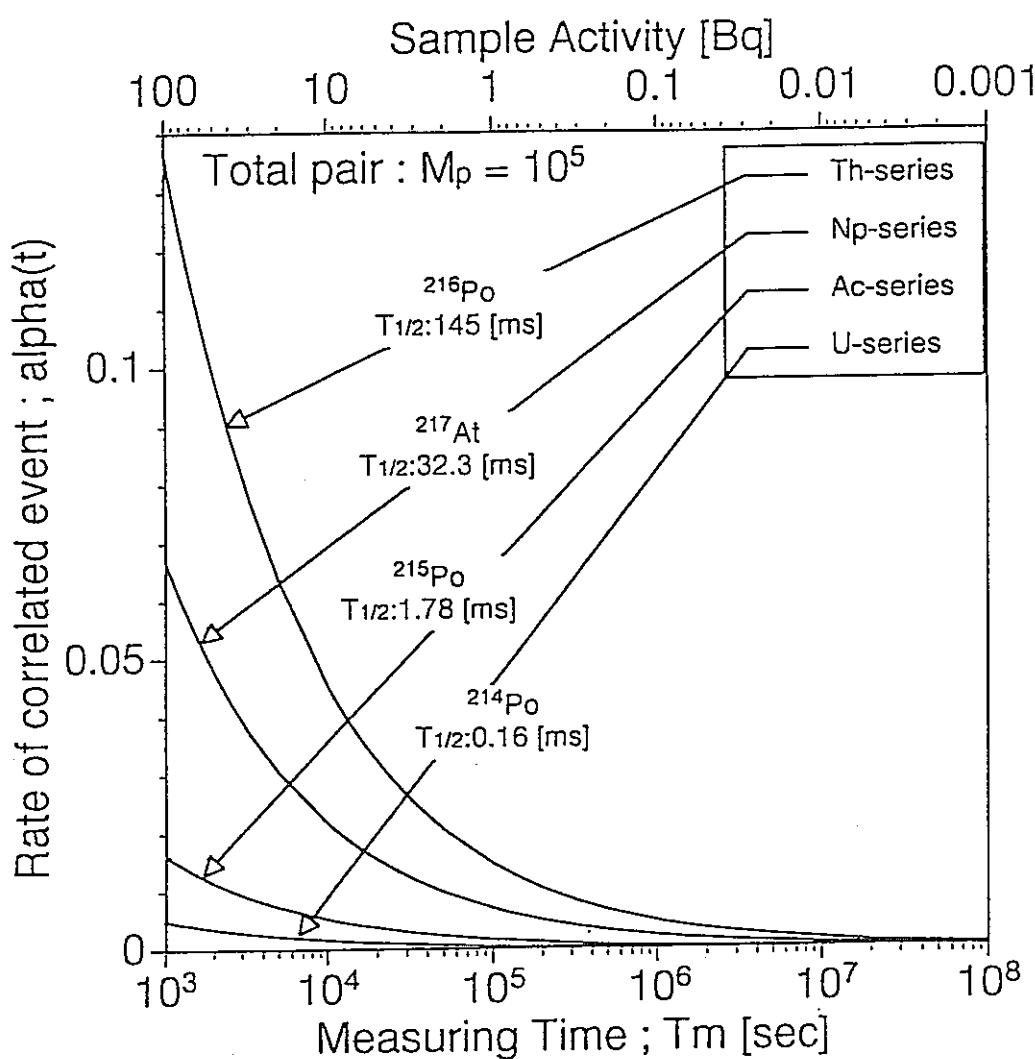


図 6-7 平衡に達した ^{232}U からの典型的なMTAスペクトル

明らかな相関事象成分が水平な
バックグラウンド成分の上に現れ
ている。



$$\alpha_i \geq \frac{-16 + \sqrt{16^2 - 4 \times T_m \times 10^3 \times \lambda^2 \times (-16)}}{2 \times T_m \times 10^3 \times \lambda^2 \times dt}$$

$$dt = \frac{\text{Fix Time}}{N} = \frac{\tau \times 10}{64} = \frac{10}{\lambda \times 64} = \frac{T_{1/2} \times 10}{\ln 2 \times 64}$$

図 6-8 MTA法における検出限界

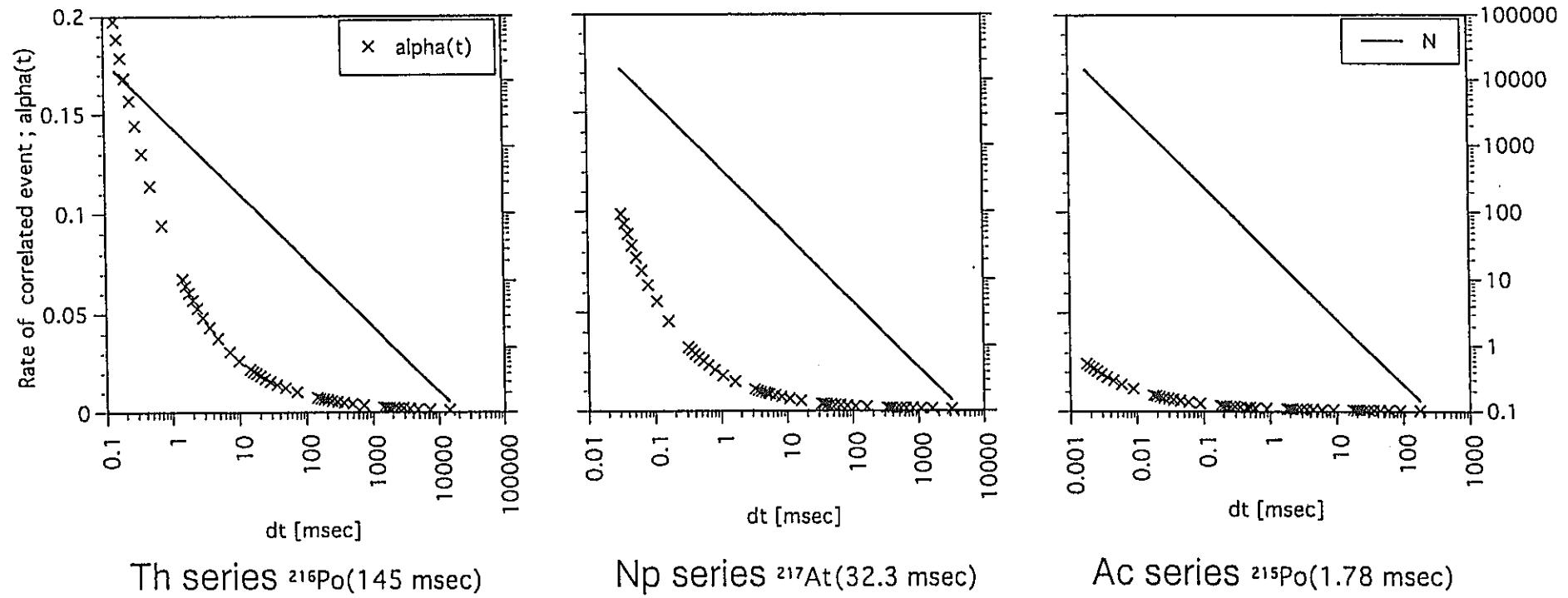


図 6-9 MTA法の検出限界に対する dt の影響

試料強度 : 1 Bq 測定時間 : 10^5 s

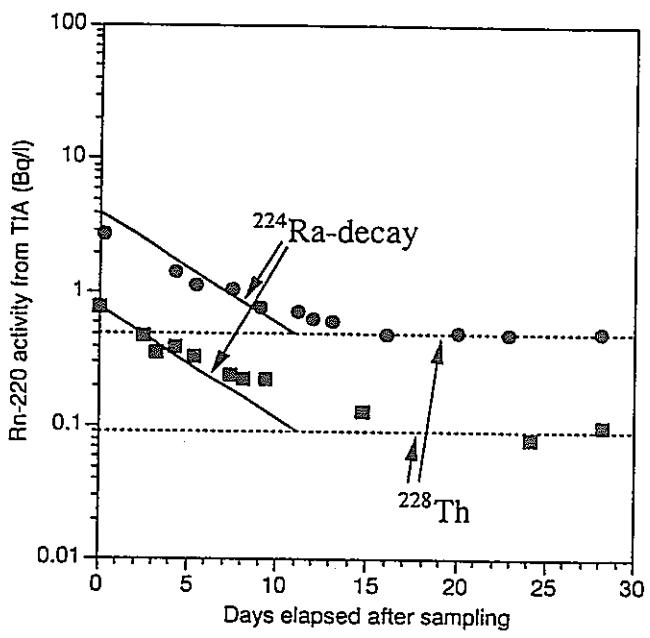


図 6-10 MTA法による玉川温泉水中の $^{220}\text{Rn}-^{216}\text{Po}$ 相関事象の変化

■ : №10、7/14/88 採取 ▲ : №1、8/19/89 採取

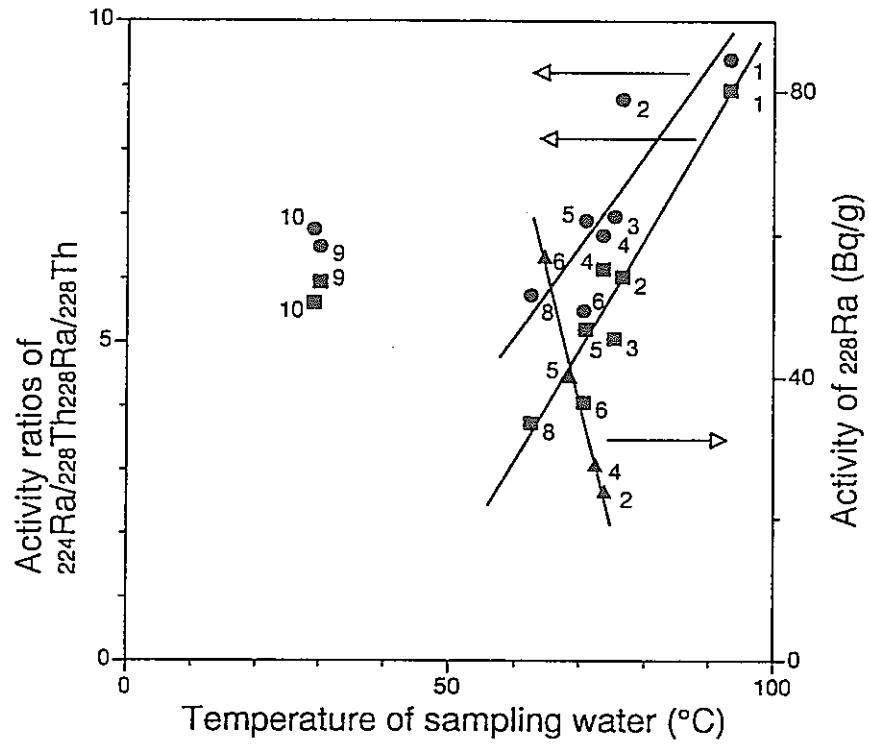


図 6-11 放射能強度比と ^{228}Ra 強度の変化

● : $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ ■ : $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ ▲ : ^{228}Ra 強度

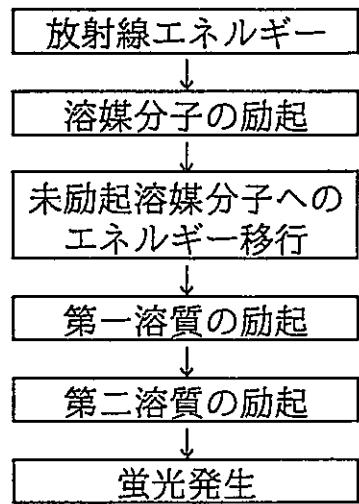


図 6-12 液体シンチレーションの発光過程

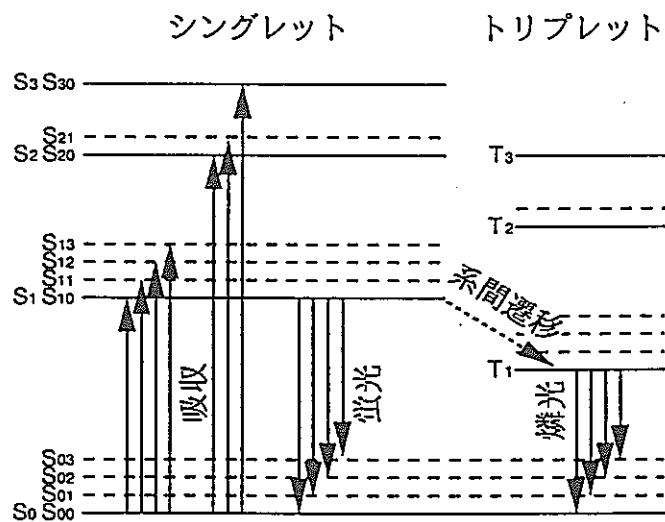


図 6-13 π 電子構造を持つ有機分子のエネルギー準位

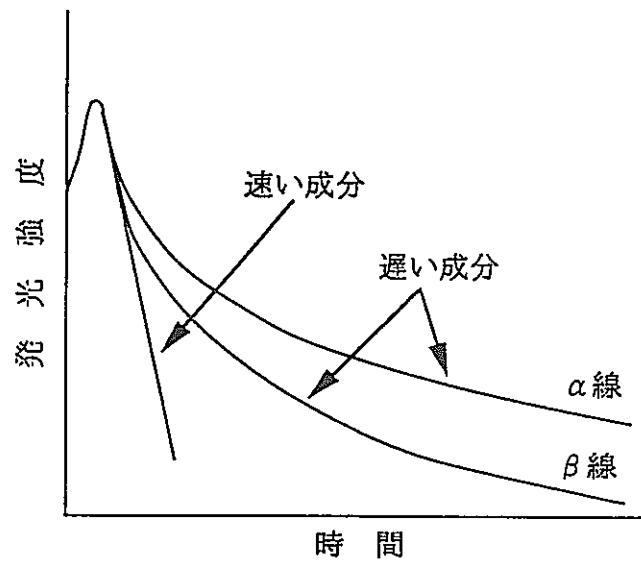


図 6-14 シンチレーションの早い成分と遅い成分

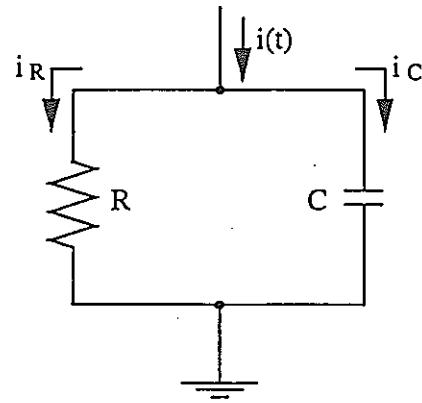


図 6-15 光電子増倍管の陽極回路を表す簡単な等価RC並列回路

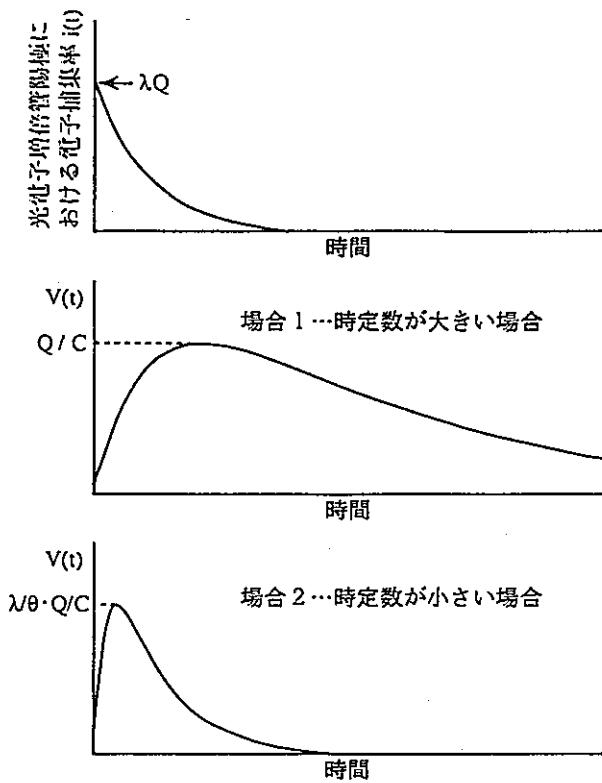


図 6-16 最上段に示されている指数関数的な光パルスを仮定し、陽極時定数が大きいとき（場合 1）と小さいとき（場合 2）の 2 つの極端な場合の陽極電圧 $V(t)$ の図。場合 2 ではパルスの継続時間は短いが、最大波高はるかに小さい

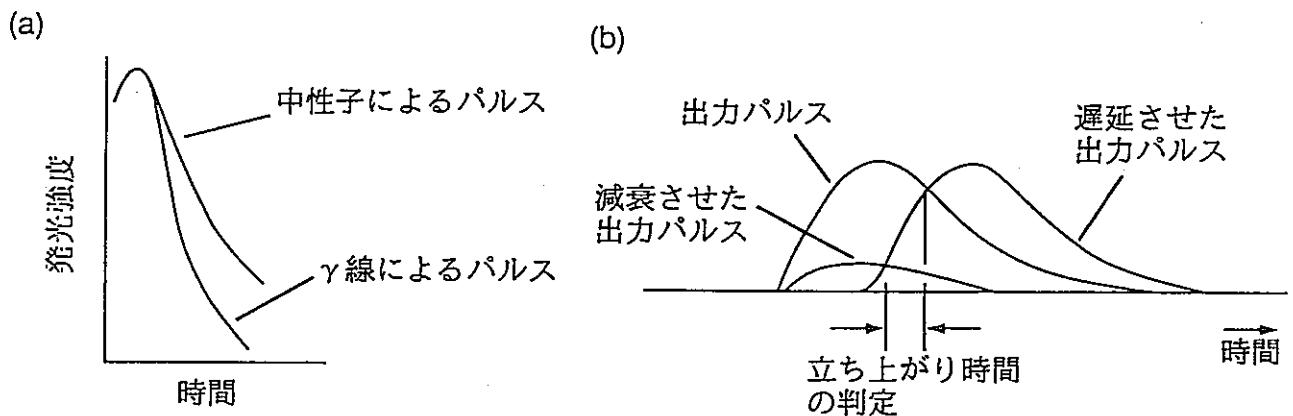


図 6-17 波形弁別法 (PSD)

(a) 有機シンチレーターの発光波形

(b) 立ち上がり時間弁別法原理

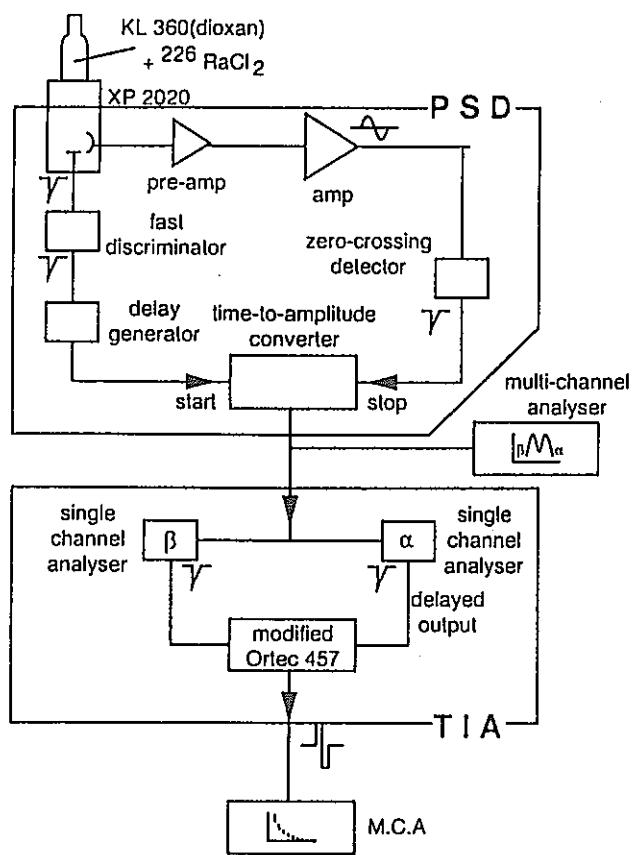


図 6-18 親と娘の壊変を弁別するためのPSD-TIAシステムの構成⁽¹⁶⁾

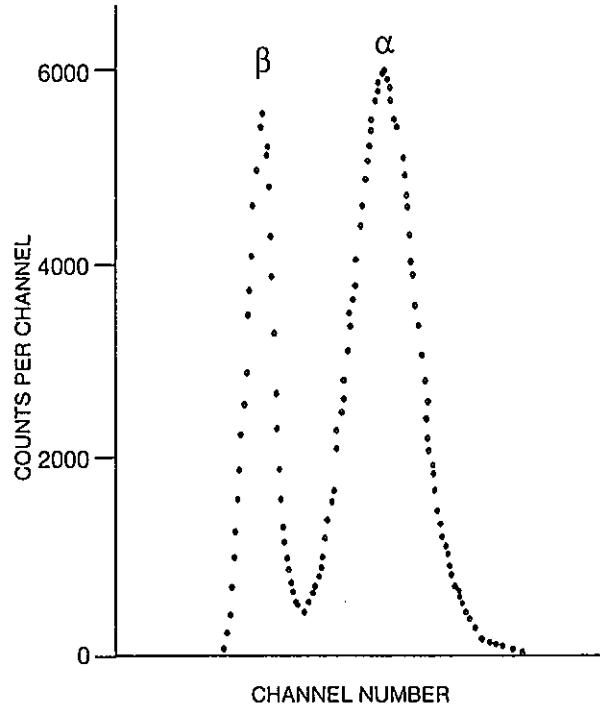


図 6-19 ^{226}Ra を含んだジオキサンシンチレータからのゼロークロッシング時間分布⁽¹⁶⁾

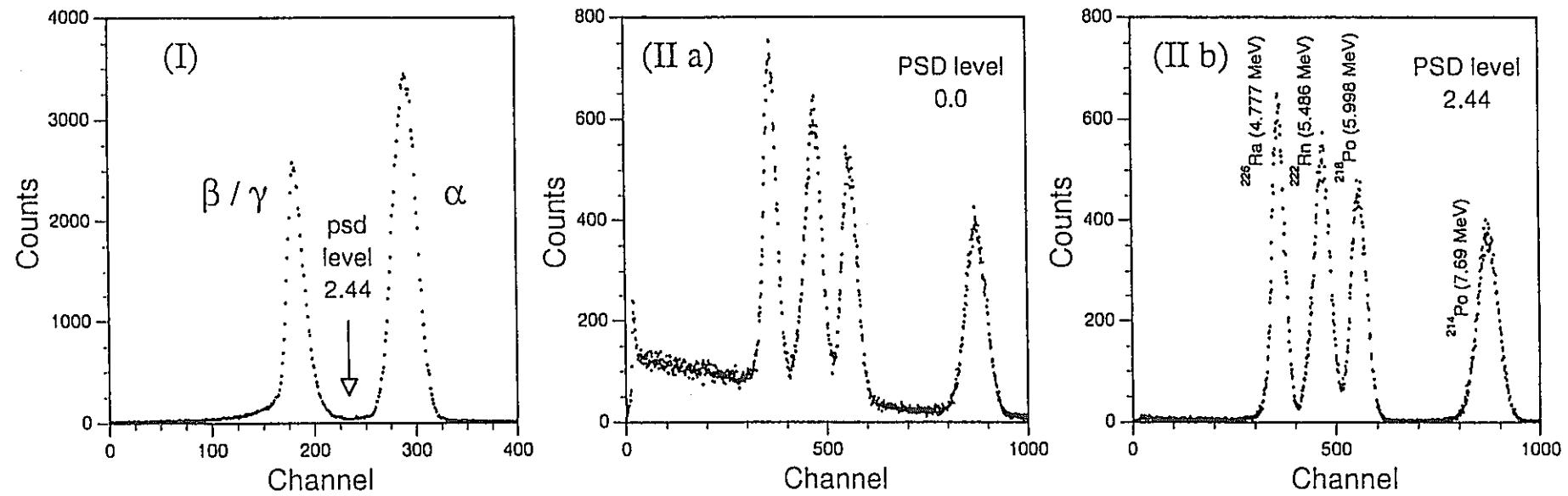


図 6-20 放射平衡に達した ^{226}Ra 試料を含む液体シンチレータからのスペクトル
(I):ゼロークロッシング時間分布
(II-a): α 線と β 線を弁別しない $\alpha\cdot\beta$ 線混合のスペクトル
(III-b): α 線と β 線を弁別し α 線のみにしたスペクトル

7. バックグラウンド調査

放射性物質が地球規模にわたり汚染を引き起こした最大の原因は大気圏内の核実験であることは、よく知られているところである。北半球で行われた大気圏内核実験の回数を図7-1に示す。これをみると米国とソ連が圧倒的に多いことがわかる。UNSCEAR(1982)は、核実験が実施されて以来1980年末までの⁹⁰Srの地上への降下、蓄積量を報告している(表7-1)¹⁾。これによると北半球、南半球及び地球全体の3通りに対する値が示されているが、北半球の方が南半球より数倍高いことがわかる。米ソが大気圏内核実験を1962年に打ち切ったため1963年をピークとして減少している。⁹⁰Srの降下状況を緯度別に示したのが表7-2である¹⁾。北半球の中緯度(30~60°)における降下量が最も多いことがわかる。

この中緯度に位置する日本では1960年代から環境放射能調査が科学技術庁を中心に実施されてきており、その一環に各都道府県等が試料採取や分析測定等を行い、放射能レベルを把握する放射能測定調査や環境放射能水準調査がある。これら調査結果をもとにまとめてまとめられた報告書²⁾によると、月間降下物の経年変化は図7-2および図7-3のように示されている。この図からも降下量が減少していることがよくわかる。ただ、時々現れるピークはスプリングピークや中国の核実験に起因しているものである。なかでも¹³⁷Csについて特に顕著なピークは1986年のチェルノブイル原発事故に起因するものである。

土壤への汚染の拡大については、1963年以降には大量の放射性物質の供給が行われていないため、目立ったピークは見られず、チェルノブイル原発事故時に¹³⁷Csが若干上昇したことが見られる程度である(図7-4および5)。これらのことからも核実験で大気圏内に拡散した⁹⁰Srなどの放射性物質はそのほとんどが降下し、成層圏に残っている量はもうごくわずかであると考えられる。

低緯度に位置するインドのボンベイで牛乳と日常食の放射能調査結果が報告³⁾されている。その結果を表3、4に示す。同様の試料について日本における経年変化を図7-6~9に示す。これらを比較するとボンベイの試料は日本のそれより放射能レベルが約1/10である。また、ボンベイでも1986年のチェルノブイル原発事故の影響を検出していることがわかる。さらには、ベトナムにおいても、降下物や大気浮遊塵から¹³⁷Csを検出したことが報告⁴⁾されている。これらのことから、この事故の影響はかなり広範囲に拡がっていたことが推定される。特にベトナムでは雨期より冬期に温帯地域からの大気によって放射性

物質が運ばれるのではないかと考察している。

地球の中で最も放射能レベルが低いと推定されている南極については、藻類、苔類及び土壤の調査から、 ^{137}Cs は36～392Bq/ m^2 ⁵⁾、ND～19.6Bq/kg乾土⁶⁾であると報告されている。藻類、苔類の結果は試料の特殊性があり、日本の環境試料と簡単には比較できないが、土壤について日本のものと比較すると約1/10程度である。しかし、 ^{238}Pu については日本ではあまり検出することがないが、南極では検出することが多い。これは1964年に南半球に落下した人工衛星SNAP-9A により放出された ^{238}Pu の影響であると推定される。

最近、環境放射能に関して注目された問題は平成5年4月にロシアが旧ソ連・ロシアの放射性廃棄物の海洋投棄に関する白書⁷⁾を公表したことであろう。これによると1966年より日本周辺の極東海域に1.8万Ciの放射性廃棄物を投棄し続けていたのである。またバレンツ海やカラ海のある北方海域には232万Ciの放射性廃棄物等を投棄していたというのである。日本政府はただちに日本海の海洋環境放射能調査を実施した。その結果、異常は検出されず、また従前より実施している海洋環境放射能調査結果にも特段の異常は検出されていないことを公表した⁸⁾。すなわち、今回の調査結果は従来のバックグラウンドレベルとかわらなかったのである。

北方海域についてロシア－ノルウェーの共同調査が実施され、現段階では投棄廃棄物による海洋汚染はないと報告⁹⁾されている。一方、平成6年3月～4月に日本－韓国－ロシアの3国により、日本海にある投棄海域について共同調査が実施された。その結果は特に異常は見い出されなかった。今後はこの詳細な結果についてもいずれ公表されると聞いている。

参考文献

- 1) 佐伯誠道 編, 環境放射能, ソフトサイエンス社 東京(1984)
- 2) (財)日本分析センター, 日本における環境放射能レベルの推移 JCAC M-9101(1991)
- 3) V. K. Shukla, M. R. Menon, T. V. Ramachandran, A. P. Sathe and S. B. Hingorani, J. Environ. Radioactivity, 25, 229(1994).
- 4) Pham Zuy Hien, Nguyen Thanh Binh, Truong Y, Vuong Thu Bac and Nguyen Trong Ngo, J. Environ. Radioactivity, 22, 55(1994).
- 5) P. Roos, E. Holm, R. B. R. Persson, A. Aarkrog and S. P. Nielsen, J. Environ. Radioactivity, 24, 235(1994).
- 6) T. Hashimoto, T. Morimoto, Y. Ikeuchi, K. Yoshimizu, T. Torii and K. Komura, Radioisotopes, 38, 209(1989)
- 7) ロシア連邦大統領府, ロシア連邦領土に隣接する海洋への放射性廃棄物の投棄に関する事実と問題, モスクワ(1993)
- 8) 科学技術庁, 第35回環境放射能調査研究成果論文抄録集(平成4年度), p7 (1993)
- 9) P. Strand, A. Nikitin, A. L. Rudjord, B. Salbu, G. Christensen, L. Foyn, I. I. Kryshev, V. B. Chumichev, H. Dahlgaard and E. Holm, J. Environ. Radioactivity, 25, 99(1994)

表7-1 ^{90}Sr の年間降下量と地上蓄積量

	年間降下量 (10^{16} Bq)			蓄積量 (10^{16} Bq)		
	北半球	南半球	世界全体	北半球	南半球	世界全体
1958以前	6.68 ^{*1}	2.37 ^{*1}	9.05 ^{*1}	6.29	2.22	8.51
1958	2.33	0.95	3.28	8.44	3.11	11.55
1959	3.89	0.68	4.57	12.06	3.70	15.76
1960	0.97	0.62	1.59	12.73	4.22	16.95
1961	1.30	0.64	1.94	13.69	4.77	18.46
1962	5.34	0.98	6.32	18.65	5.59	24.24
1963	9.70	1.14	10.84	27.79	6.59	34.38
1964	6.13	1.56	7.69	33.96	7.99	41.95
1965	2.86	1.32	4.18	35.15	9.10	44.25
1966	1.21	0.77	1.98	35.48	9.62	45.10
1967	0.62	0.41	1.03	35.22	9.81	45.03
1968	0.72	0.38	1.10	35.08	9.92	45.00
1969	0.54	0.52	1.06	34.78	10.21	44.99
1970	0.76	0.47	1.23	34.67	10.43	45.10
1971	0.70	0.56	1.26	34.52	10.73	45.25
1972	0.32	0.35	0.67	33.97	10.80	44.77
1973	0.12	0.11	0.23	33.23	10.66	43.89
1974	0.45	0.14	0.59	32.89	10.55	43.44
1975	0.22	0.13	0.35	32.30	10.40	42.70
1976	0.10	0.08	0.18	31.64	10.25	41.89
1977	0.30	0.08	0.38	31.15	10.06	41.21
1978	0.37	0.07	0.44	30.78	9.88	40.66
1979	0.12	0.04	0.16	30.16	9.70	39.86
1980	0.11	0.04	0.15	29.54	9.51	39.05
降下量積算値 (10^{16} Bq)	45.86	14.41	60.27			
成層圈内 存在量 ^{*2} (10^{16} Bq)	0.18	<0.01	0.18			
1980年までの 注入量 (10^{16} Bq)	46.0	14.4	60.4			

^{*1} 蓄積量からの推定値^{*2} 1979年7月北半球での実測値から推定

表 7-2 ^{90}Sr 降下量の緯度別分布

緯度幅	降下量積算値 (10^{16} Bq)	面積 (10^{12} m^2)	単位面積あたり の降下量積算値 (10^3 Bq m^{-2})	人口分布 (%)	人口の重みづけを した単位面積あたり の降下量積算値 (10^3 Bq m^{-2})
北半球					
80-90	0.10	3.9	0.26	0	
70-80	0.79	11.6	0.68	0	
60-70	3.29	18.9	1.74	0.4	
50-60	7.39	25.6	2.89	13.7	
40-50	10.16	31.5	3.23	15.5	
30-40	8.53	36.4	2.34	20.4	
20-30	7.12	40.2	1.77	32.7	
10-20	5.09	42.8	1.19	11.0	
0-10	3.57	44.1	0.81	6.3	
合計	46.0			100.0	2.14
南半球					
0-10	2.10	44.1	0.48	54.0	
10-20	1.78	42.8	0.42	16.7	
20-30	2.81	40.2	0.70	14.9	
30-40	2.76	36.4	0.76	13.0	
40-50	2.81	31.5	0.89	0.9	
50-60	1.21	25.6	0.47	0.5	
60-70	0.67	18.9	0.35	0	
70-80	0.25	11.6	0.22	0	
80-90	0.03	3.9	0.08	0	
合計	14.4			100.0	0.54
世界全体合計	60.4			89 (N) 11 (S)	1.96

表7-3 牛乳中の放射性降下物と天然放射性核種の年平均濃度

(Bq/l)

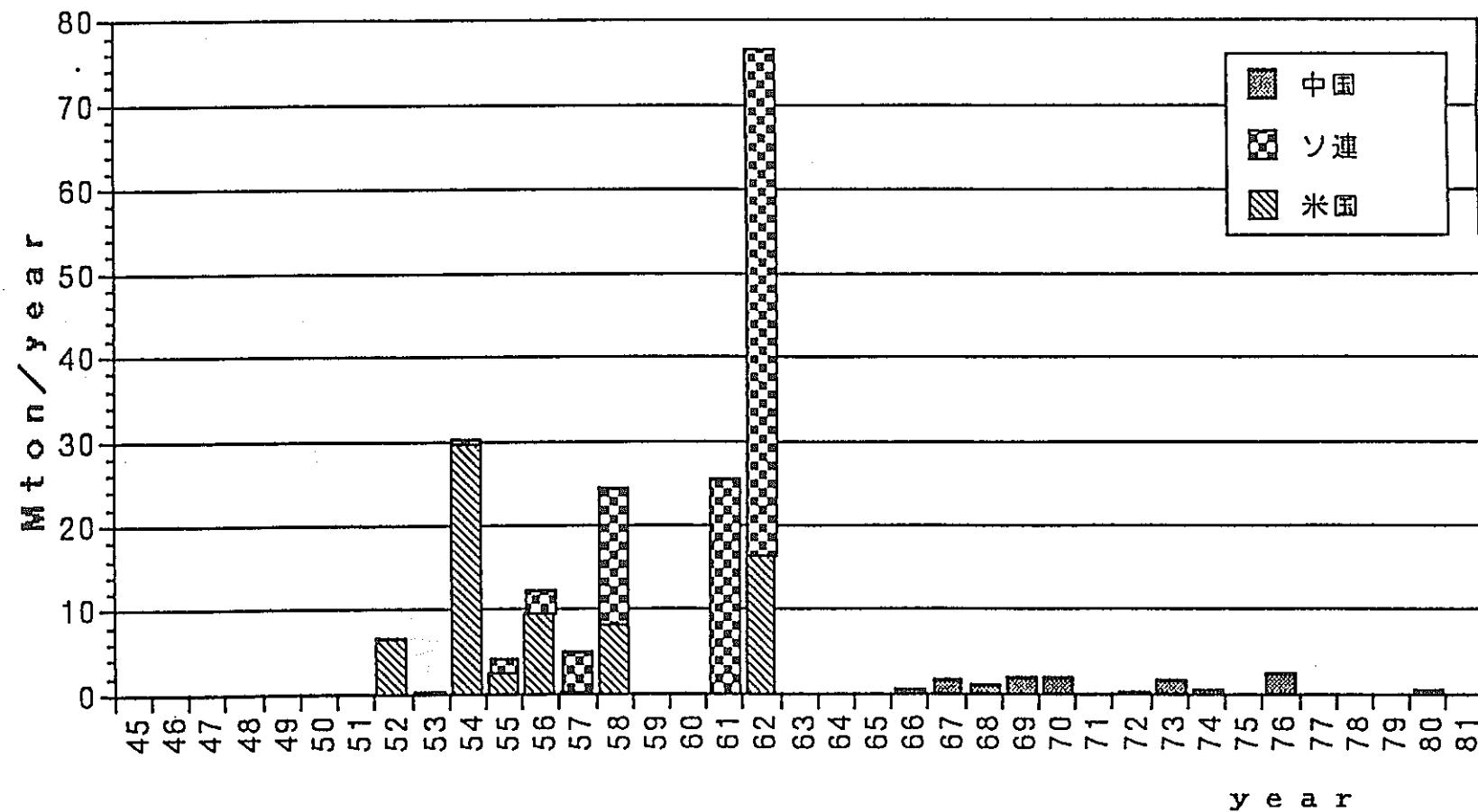
Year	^{90}Sr	^{137}Cs	^{40}K
1965	0.35	0.442	39
1966	0.20	0.343	35
1967	0.18	0.220	34
1968	0.15	0.170	42
1969	0.12	0.052	46
1970	0.18	0.097	36
1971	0.15	0.121	40
1972	0.18	0.124	40
1973	0.12	0.259	33
1974	0.15	0.110	48
1975	0.09	0.090	44
1976	0.05	0.060	43
1977	NM	0.060	38
1978	NM	0.065	41
1979	NM	0.049	43
1980	NM	0.020	43
1981	NM	0.015	45
1982	NM	<0.007	44
1983	NM	0.010	43
1984	NM	0.070	58
1985	NM	<0.007	53
1986	<0.005	0.420	66
1987	<0.005	0.120	56
1988	0.16	0.120	33
1989	0.01	0.110	55
1990	0.01	0.130	49

NM, Not measured.

表 7-4 日常食中の放射性降下物と天然放射性核種の年平均濃度

<i>Year</i>	^{90}Sr	^{137}Cs	^{40}K	^{210}Pb	^{226}Ra	^{228}Th	(Bq/diet)
1965	0.205	0.300	24				
1966	0.089	0.080	46				
1967	0.167	0.070	43				
1968	0.072	0.100	61				
1970	0.088	0.037	65		0.068	0.049	
1971	0.205	0.163	67	0.10	0.055	0.037	
1972	0.105	0.115	71	0.08	0.118	0.106	
1973	0.104	0.031	51	0.05	0.068	0.067	
1974	0.104	0.098	54	0.06	0.083	0.068	
1975	0.085	0.020	32	0.13	< 0.019	< 0.022	
1976	0.059	0.026	52	0.08	< 0.019	0.075	
1977	0.070	0.043	46	0.07	0.040	0.107	
1978	0.060	0.130	38	0.03	0.023	0.081	
1979	0.090	0.039	30		< 0.019	< 0.022	
1980	< 0.005	0.010	71		0.030	< 0.022	
1981	< 0.005	0.010	61		0.035	0.075	
1982	< 0.005	< 0.007	48		< 0.019	0.050	
1983	< 0.005	0.020	58		< 0.019	0.130	
1984	< 0.005	< 0.007	50		< 0.019	< 0.022	
1985	NM	< 0.007	52		< 0.019	< 0.022	
1986	< 0.005	< 0.007	46		< 0.019	< 0.022	
1987	NM	< 0.007	54		< 0.019	< 0.022	
1988	NM	< 0.007	47		< 0.019	< 0.022	
1989	0.036	< 0.007	61		0.035	0.070	
1990	0.016	0.020	67		< 0.019	< 0.022	

NM, Not measured.



Nuclear weapon testing in the northern hemisphere 「UNSCEAR 1982より」

図 7-1 北半球で行われた大気圏内核実験

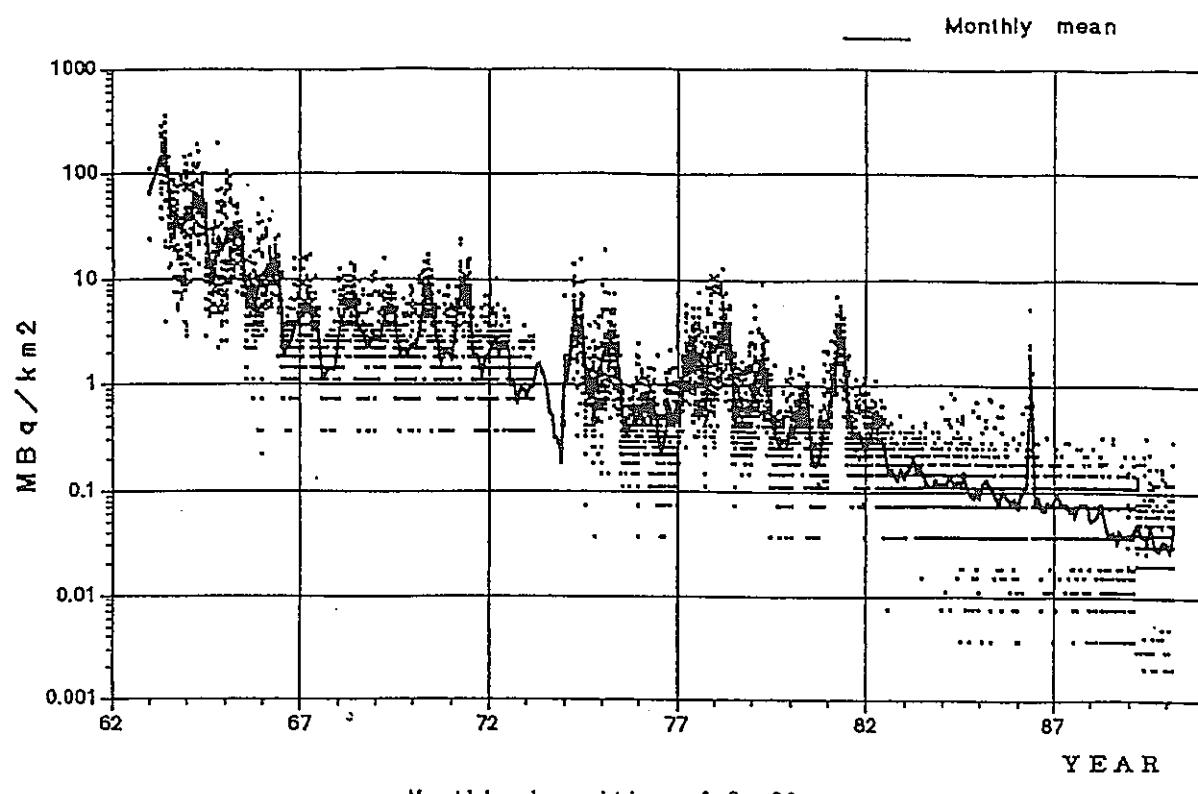


図 7-2 月間降下物中の⁹⁰Srの推移

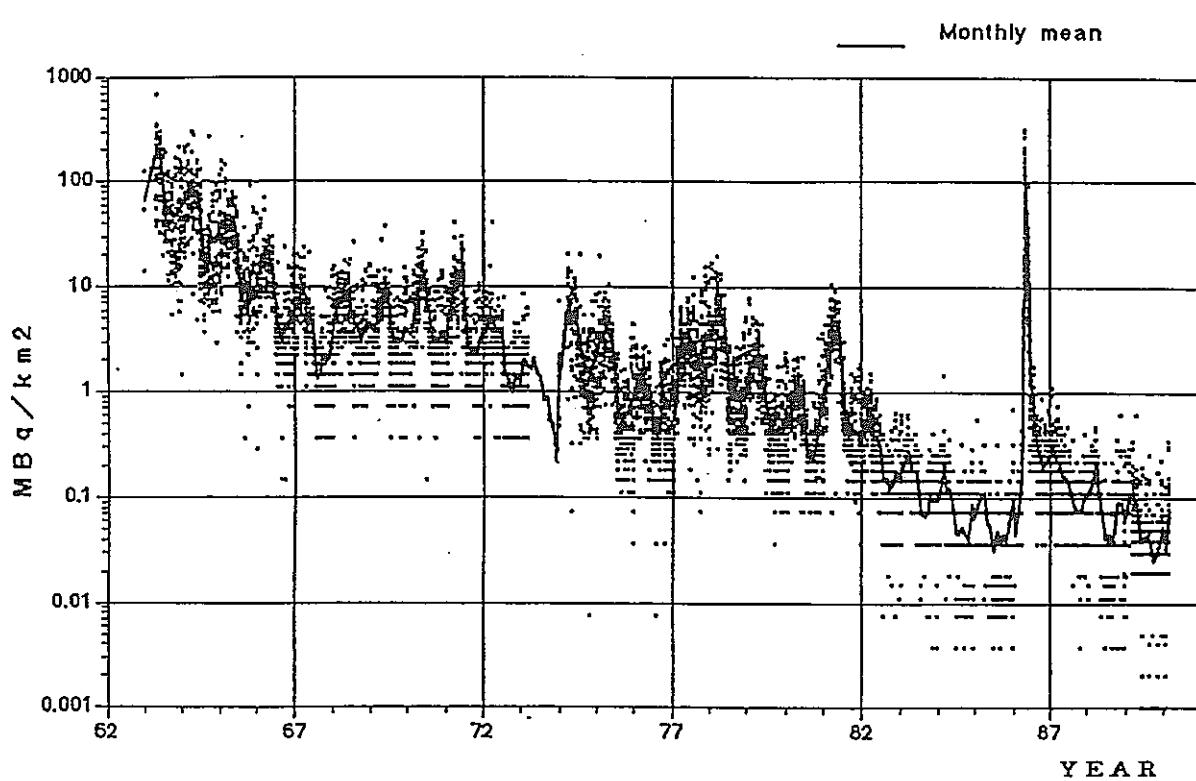


図 7-3 月間降下物中の¹³⁷Csの推移

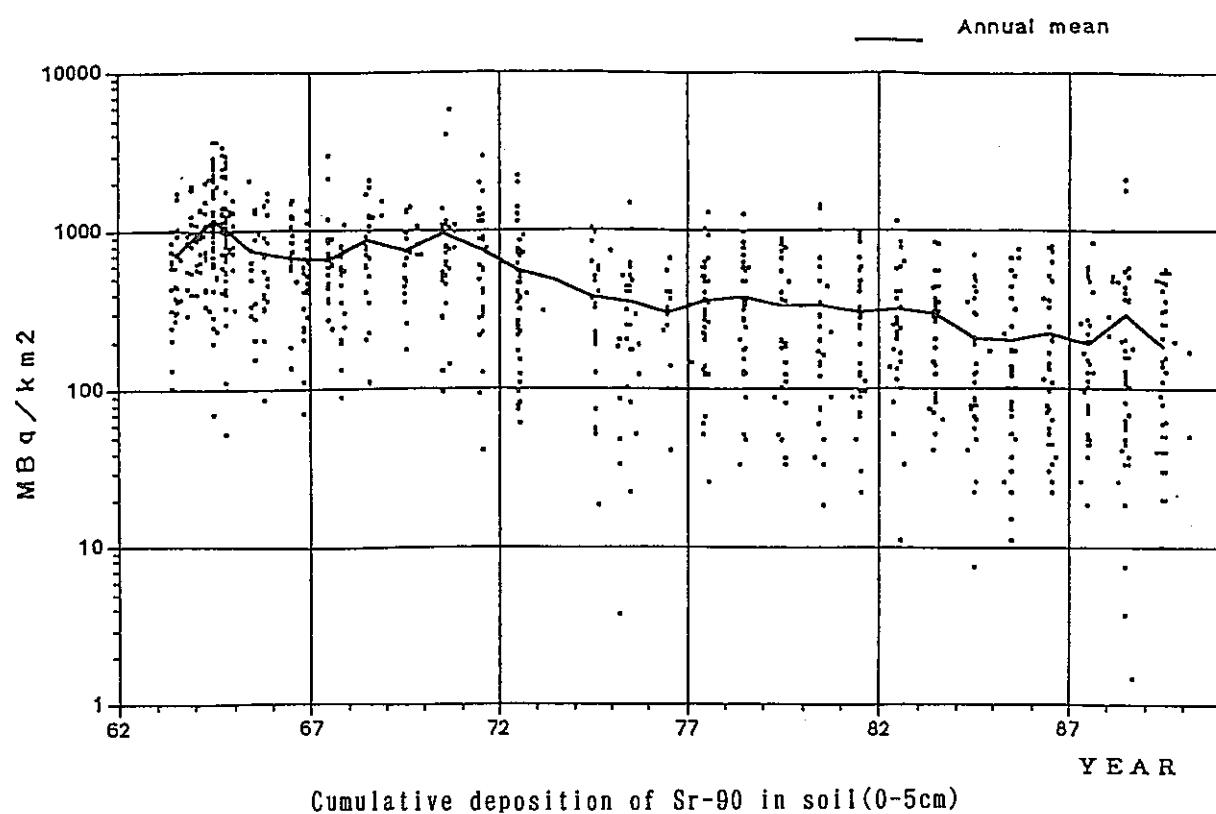


図7-4 土壤（0～5 cm）中の⁹⁰Sr蓄積量の推移

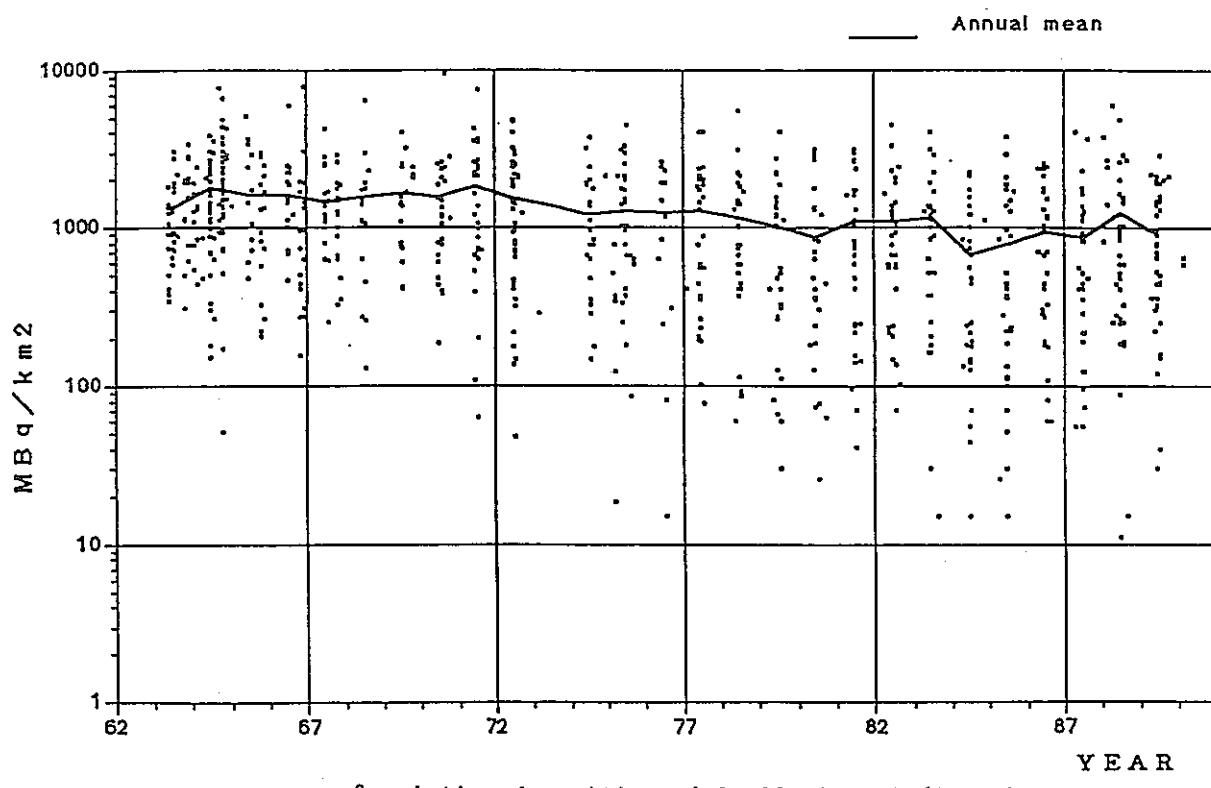


図7-5 土壤（0～5 cm）中の¹³⁷Cs蓄積量の推移

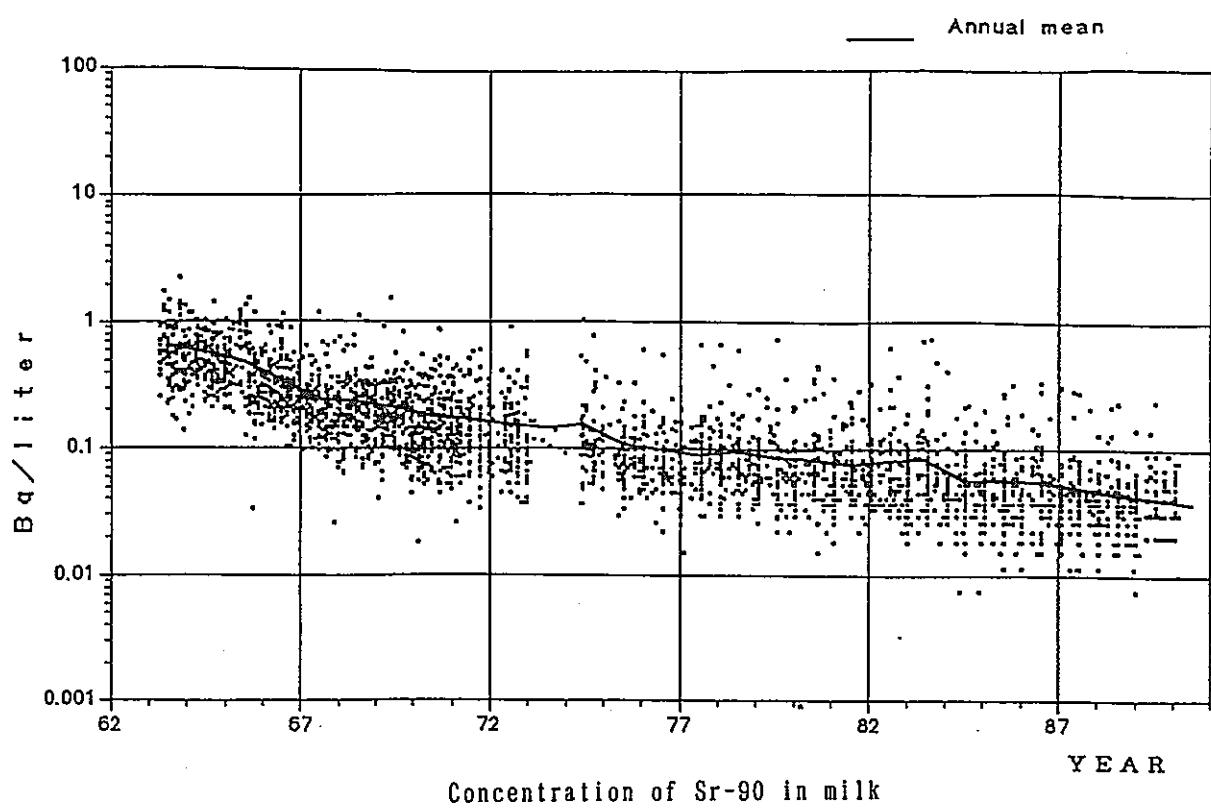


図7-6 牛乳中の⁹⁰Sr濃度の推移

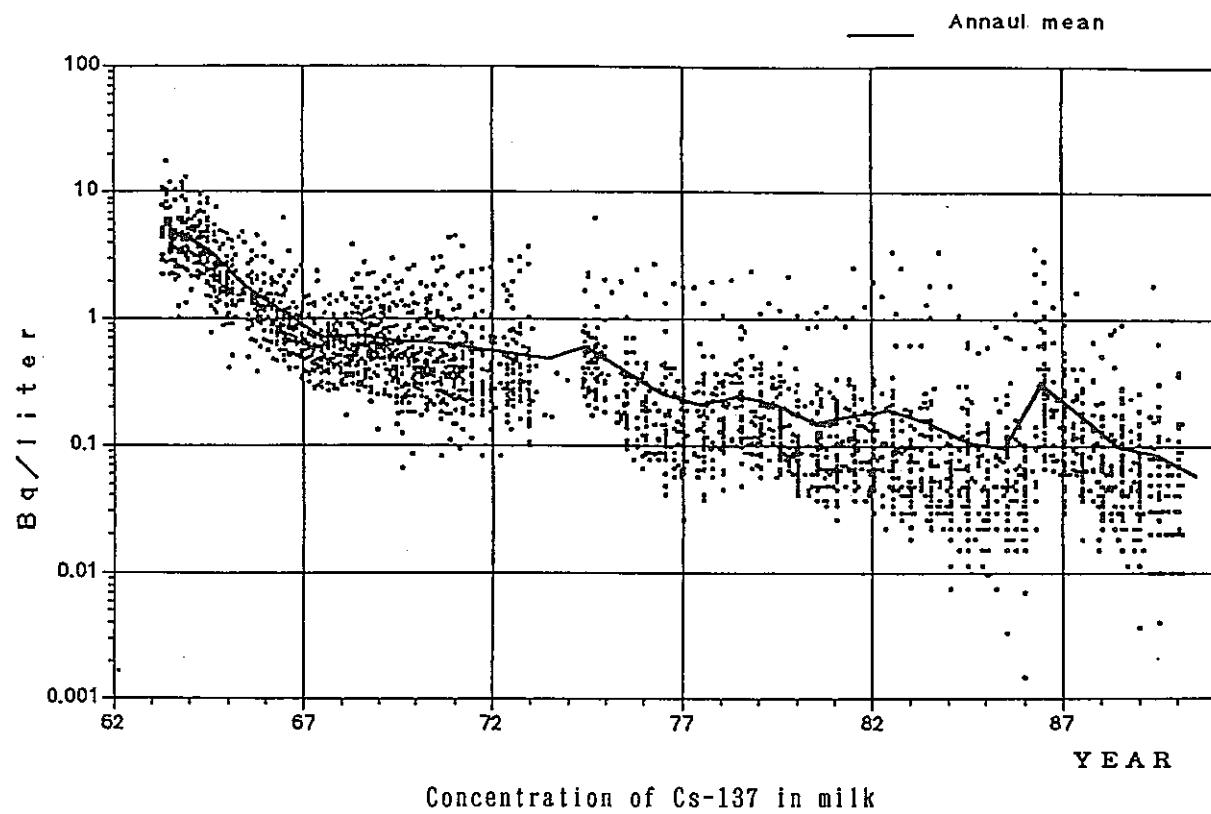


図7-7 牛乳中の¹³⁷Cs濃度の推移

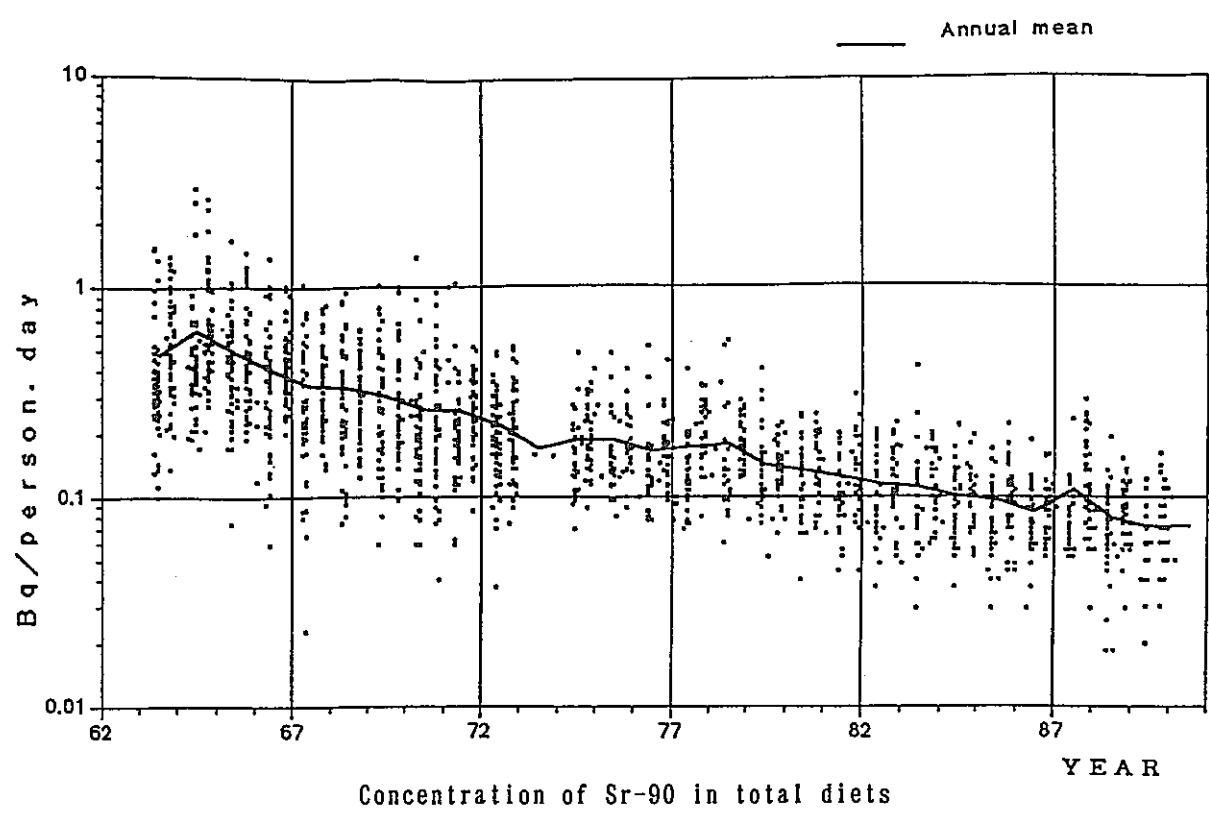


図7-8 日常食中の⁹⁰Sr濃度の推移

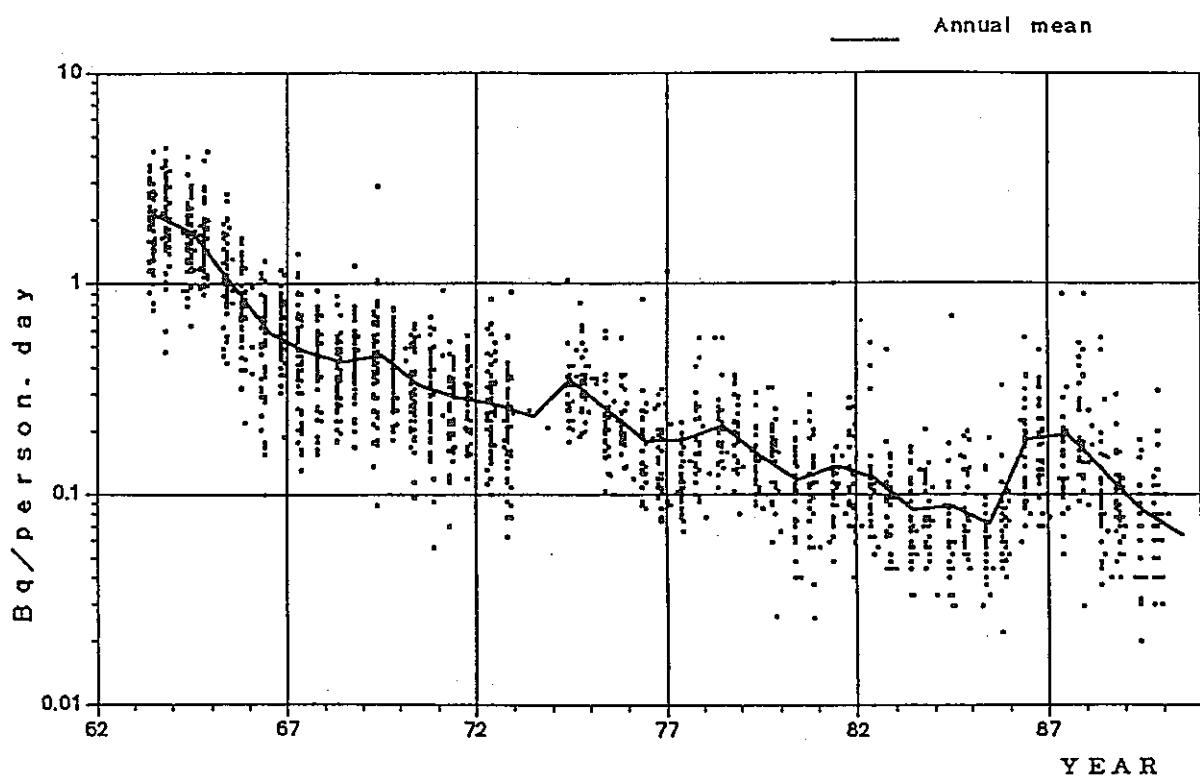


図7-9 日常食中の¹³⁷Cs濃度の推移

8 まとめ

本調査研究も3年目を終わり、長半減期核種の定量法について、現段階での一応のまとめを成し終えた。核種として取り上げたのは、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{63}Ni 、 ^{75}Se 、 ^{99}Tc 、 $^{127, 128}$ ^{131}I 、U系列、 ^{237}Np 、 $^{239, 240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am である。定量法は、前処理を含む放射化学分離法とその後の検出法に分けて考えることができる。検出法に関しては、近年、ICP-MSによる手法が開発され、半減期が数千年以上のものでは、従来の放射能測定に比較して高感度な測定が望めるようになった。MSは特異性の高い検出法ではあるが、実際の測定に当たっては共存元素の干渉があるため、放射能測定と同様の放射化学分離が必要とされ、場合によっては、非常に厳密な分離が要求されている。これは、対象となる核種の環境中での濃度が極めて低いためでもあるが、分析目標をどこに置くのかといった点も考慮しつつ、放射化学分離が簡便で済む検出法としての使用にも目が向けられるべきであろうと思われる。

一方、商用核燃料サイクルの確立が急がれており、核燃料サイクル起源の長半減期核種の安全性評価のため、環境評価モデルのパラメータの精度を上げることが必要である。評価モデルパラメータを実験室内で求めることも可能であるが、実環境中の挙動で確かめることも重要である。実環境中のパラメータ評価のためには既に環境中に存在するごく微量の核種を用いるため、高感度な定量法が必要となり、この意味では、より一層の感度の上昇が望まれる。本研究ではMSの他、放射能測定での最近の新手法であるパルス時間間隔解析法などをまとめている。また、長半減期核種の環境中での挙動にも着目し、化学形態別定量法、天然放射性核種の非平衡、環境動態、最近のバックグラウンドに関する知見を集めた。

本調査研究の終了に当たり、ご協力頂いた関係者にこの場を借りてお礼を申し上げるとともに、本報告書が各方面で活用されることを望むものである。